

20 JUN 2005

CT/JP 03/16338

10/539748

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

19.12.03

*[Handwritten signature]*

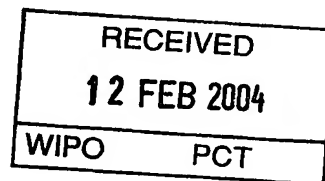
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年12月27日

出願番号  
Application Number: 特願2002-382632  
[ST. 10/C]: [JP 2002-382632]

出願人  
Applicant(s): マイコール・プロダクツ株式会社

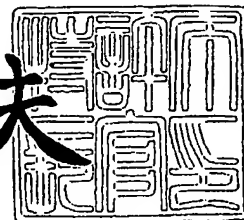


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 1月30日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3004393

【書類名】 特許願  
【整理番号】 02P334MY  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 A61F 7/08

## 【発明者】

【住所又は居所】 栃木県栃木市皆川城内町 3 8 8 番地 マイコール株式会  
社内

【氏名】 臼井 薫

## 【発明者】

【住所又は居所】 栃木県栃木市皆川城内町 3 8 8 番地 マイコール株式会  
社内

【氏名】 木村 久雄

## 【発明者】

【住所又は居所】 栃木県栃木市皆川城内町 3 8 8 番地 マイコール株式会  
社内

【氏名】 相田 道雄

## 【発明者】

【住所又は居所】 栃木県栃木市皆川城内町 3 8 8 番地 マイコール株式会  
社内

【氏名】 百々 寿浩

## 【特許出願人】

【識別番号】 000113584

【氏名又は名称】 マイコール株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100087745

## 【弁理士】

【氏名又は名称】 清水 善廣

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100098545

【弁理士】

【氏名又は名称】 阿部 伸一

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100106611

【弁理士】

【氏名又は名称】 辻田 幸史

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 070140

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発熱組成物及び発熱体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 空気と接触して発熱する発熱組成物において、発熱物質と反応促進剤と水と炭素成分を必須成分とし、その易動水値が 20 以下であり、反応促進剤と水を除く、非水溶性固形成分の最大粒径が 1 mm 以下であり、且つ、その 80 % 以上が粒径 300  $\mu$ m 以下であり、発熱組成物中の水分がバリアー層として機能せず、空気と接触して発熱反応を起こすことを特徴とする発熱組成物。

【請求項 2】 前記非水溶性固形成分の粒径がすべて 300  $\mu$ m 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の発熱組成物。

【請求項 3】 前記発熱組成物が易動水値 7 以上の発熱組成物を原料にし、非酸化性ガスにより水分調整されたことを特徴とする請求項 1 又は 2 の何れかに記載の発熱組成物。

【請求項 4】 前記発熱組成物が保水剤、吸水性ポリマー、水素発生抑制剤、pH 調整剤、界面活性剤、消泡剤、疎水性高分子化合物、焦電物質、遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生剤、酸化防止剤、骨材、発熱助剤、酸化触媒、有機ケイ素化合物、繊維状物、衛生剤、肥料成分、活性芳香化合物、不活性芳香化合物、保湿剤又はこれらの混合物からなる付加的な成分から選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の発熱組成物。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の発熱組成物が、少なくとも一部が通気性を有する収納袋内に封入されたことを特徴とする発熱体。

【請求項 6】 前記発熱組成物が収納袋内に積層されて収納され、該発熱組成物積層体が、2 個以上複数個離れて配置された区分発熱部を形成し、該区分発熱部の集合から集合発熱部を形成したことを特徴とする請求項 5 に記載の発熱体。

【請求項 7】 前記収納袋が基材及び被覆材からなり、該基材及び被覆材の少なくとも一方が通気性を有し、前記区分発熱部が 1 個ずつ、該基材と被覆材とのヒートシールによる区分け部により区分けされたことを特徴とする請求項 6 に記載の発熱体。

【請求項 8】 前記収納袋が基材及び被覆材からなり、該基材及び被覆材の少

なくとも一方が通気性を有し、前記基材上に前記発熱組成物が設けられ、更に、少なくとも該発熱組成物上に通気性粘着剤層が設けられ、更にその上に敷材が設けられたことを特徴とする請求項 5 乃至 7 の何れかに記載の発熱体。

【請求項 9】 前記基材、被覆材、通気性粘着剤層、敷材、発熱組成物の中で、少なくとも該発熱組成物が圧縮処理されていることを特徴とする請求項 8 に記載の発熱体。

【請求項 10】 前記区分け部にミシン目を設けてなることを特徴とする請求項 7 乃至 9 の何れかに記載の発熱体。

【請求項 11】 剥離紙を含めて、少なくとも一部に文字、図柄、記号、数字、模様、写真、絵の何れか一種以上が設けられていることを特徴とする請求項 5 乃至 10 の何れかに記載の発熱体。

【請求項 12】 剥離紙を含めて、少なくとも一部が着色されていることを特徴とする請求項 5 乃至 11 の何れかに記載の発熱体。

【請求項 13】 前記基材及び被覆材の何れか一方の露出面の少なくとも一部に粘着剤層又はジェル層が積層されていることを特徴とする請求項 7 乃至 12 の何れかに記載の発熱体。

【請求項 14】 前記粘着剤層又はジェル層が、保湿剤、マイナスイオン発生物質、竹炭、焦電物質、遠赤外線放射物質、活性芳香化合物、不活性芳香化合物、衛生剤又はこれらの混合物からなる付加的な成分から選ばれた少なくとも一種を含有又は担持していることを特徴とする請求項 13 に記載の発熱体。

【請求項 15】 前記発熱体を 2 枚の非通気性フィルム又はシートの間介在させ、この介在と同時に、又は、この介在後に、前記 2 枚のフィルム又はシートを該発熱体以上の大きさに打ち抜き、この打ち抜きと同時に、又は、この打ち抜き後に、前記発熱体の大きさを超える周縁部において、前記 2 枚のフィルム又はシートを封着したことを特徴とする請求項 5 乃至 14 の何れかに記載の発熱体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、成形性、形状維持性を持ち、成形後すぐに空気と接して発熱反応が

開始できる発熱特性を持つ発熱組成物及びそれを使用した発熱体に関するものである。

#### 【0002】

##### 【従来の技術】

鉄等の金属の酸化反応を利用した発熱組成物は粉体、粘体やクリーム体として提供されてきた。それらを利用した発熱体は、コスト、安全性、発熱温度等からみて非常に優れており、例えば、通気性を有する袋に充填されたいわゆる化学カイロとして既に実用に供せられている。

#### 【0003】

より快適な使用感を得るため、発熱組成物の片寄り防止や多種の形状によるフィット性を求めて、増粘剤、結合剤等を用い、形状維持性と発熱特性の維持を図った発熱組成物がいろいろ提案されている。例えば、特許文献1には0.5mm以上の平均粒径となるように造粒した発熱組成物の製造方法、及び添加水に粘着性バインダー成分を10～20重量部配合することにより造粒後粒子強度を向上した発熱組成物の製造法が提案されている。

また、特許文献2にはコーンスターチ、馬鈴薯デンプン等の粉末状増粘剤を添加して形状維持性を持たせた発熱組成物からなる使い捨てカイロが提案されている。

また、特許文献3には粉末状発熱組成物にCMC等の結合剤を混合し圧縮成型した固形発熱組成物が提案されている。

また、特許文献4には架橋剤等と吸水性ポリマーを使用し、圧力により加圧一体化した発熱体が提案されている。

また、特許文献5には増粘剤を使用し粘性を持たせた、インキ状乃至クリーム状の発熱組成物及び発熱体及びその製造方法が提案されている。

#### 【0004】

また、特許文献6には結合剤を使用した発熱組成物成形体の表面をCMC等の通気性皮膜で覆い、形状維持を図ったものが提案されている。

#### 【0005】

また、特許文献7や、特許文献8には発熱組成物を粘体やクリーム状物にし、

形状を従来の矩形から足形状や楕円形状に代え、被保温体の輪郭に適合できるようにすることが提案されている。

**【 0 0 0 6 】****【特許文献 1】**

特開平 4 - 2 9 3 9 8 9 号公報

**【特許文献 2】**

特開平 6 - 3 4 3 6 5 8 号公報

**【特許文献 3】**

特開昭 5 9 - 1 8 9 1 8 3 号公報

**【特許文献 4】**

国際公開第 0 0 / 1 3 6 2 6 号パンフレット

**【特許文献 5】**

特開平 9 - 7 5 3 8 8 号公報

**【特許文献 6】**

特開昭 6 0 - 1 0 1 4 4 8 号公報

**【特許文献 7】**

特開平 9 - 2 7 6 3 1 7 号公報

**【特許文献 8】**

特開平 1 1 - 2 9 9 8 1 7 号公報

**【 0 0 0 7 】****【本発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、これら粉体状発熱組成物は発熱特性はよいが、通気性収納袋に充填して、発熱体としているので、発熱組成物の片寄り等により発熱温度分布が一定しなかったり、使用感の悪いものであったり、被保温体の形状に合わせた形状を持つ発熱体を製造することは困難であったり、その発熱性能を十分に発揮できなかった。

**【 0 0 0 8 】**

更に、袋状収納体に粉体発熱組成物を充填して発熱体を製造する場合は、基材を間欠的に移動させ、基材の停止中に発熱組成物を投下するため、基材の停止、

起動を頻繁に繰り返すので、製造速度が遅くなるという問題があった。

【0009】

一方、多孔質膜による発熱時の減圧を利用して発熱組成物の片寄りを防止した製品もあるが、完全に片寄りを防止するには至っていない。

【0010】

また、シート状発熱体の製造に見られるような、基材を一定速度で移動させるとともに発熱組成物を投下する方法では、粉体を充填する方法より高速化が得られる可能性があるが、基材である不織布の中に粉末状の発熱体を分散する必要がある、製造速度には限界があった。また、多種の形状を持つ発熱体を製造する場合にも限界があった。

【0011】

一方、スラリー状の発熱組成物は水分量が多く、形状維持ができず、粘体発熱組成物は流動性が足らず、そのまま成形することができず、圧縮成形等に頼らざるを得なかった。

【0012】

また、膠やアラビアゴムやCMC等の増粘剤を加えたインキ状乃至クリーム状の粘稠性発熱組成物は粘性付与物質を使用して発熱組成物粒子を結合しているため、片寄り防止、成形性、形状維持性は優れているが、発熱性能が著しく悪かった。同様に増粘剤や結合剤を使用して作られている粘性発熱組成物も増粘剤や結合剤を使用して発熱組成物粒子を結合しているため、片寄り防止、成形性、形状維持性は優れているが、発熱性能が著しく悪かった。

即ち、遊離水を支持体、被覆材、或いは、吸水材等に吸収させても、結合剤、増粘剤、凝集助剤や吸水性ポリマーにより発熱組成物が粘稠性であるため、遊離水が抜けきれなかったり、増粘剤等の発熱物質への悪影響等により、反応が緩慢になり、所用温度までの急速な温度上昇や長時間の加温が困難であった。

【0013】

更に、クリーム状発熱組成物は水はけが悪いため、支持体等に遊離水を吸水させるのに、長時間を要するのと、発熱組成物中に余分な遊離水が残り、該遊離水が反応を阻害する問題があった。また、加える水を少なくすると反応発熱時間が



短くなる等の問題があった。従って、高速で、超薄型の発熱体を成形することはできるが、長時間発熱できるものができなかつたり、発熱体を厚くし、発熱時間を延ばそうとすると、遊離水が抜けきれず、かえって発熱温度が下がったりして、所望する温度や発熱時間の得られる発熱体の製造には問題があった。

#### 【0014】

結合剤や賦形剤や増粘剤を使って形状を維持しようとした発熱組成物は発熱特性を大きく犠牲にした発熱組成物であった。

#### 【0015】

本発明者等は、形状維持性を創出するに足りる量の、増粘剤、結合剤、凝集助剤等の粘性付与物質を含む発熱組成物が余剰水を有する場合、発熱性能が著しく低下するとの知見を得た。

#### 【0016】

本発明の課題は、型押し込み成形や、型通し成形や、鋳込み成型等の成形手段を使用し、任意の形状を有する発熱体を任意の厚さや大きさを製造でき、発熱体製造時の粉塵の発生を防止し、高速で成形でき、成形後の発熱体が優れた発熱特性を持つ発熱組成物及びこれを用いた発熱体を提供することである。

#### 【0017】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、発熱組成物の固形成分の粒径と余剰水を適正範囲にすることにより、成形後、吸水性素材等による水分除去なしで発熱し、成形性、形状維持性、発熱特性を高度に持ち、長時間に亘り加温効果が得られることを見出した。

即ち、本発明の発熱組成物は、請求項1に記載の通り、空気と接触して発熱する発熱組成物において、発熱物質と反応促進剤と水と炭素成分を必須成分とし、その易動水値が20以下であり、反応促進剤と水を除く、非水溶性固形成分の最大粒径が1mm以下であり、且つ、その80%以上が粒径300 $\mu$ m以下であり、発熱組成物中の水分がバリアー層として機能せず、空気と接触して発熱反応を起こすことを特徴とする。

また、請求項2に記載の発熱組成物は、請求項1に記載の発熱組成物において

、前記非水溶性固形成分の粒径がすべて  $300\mu\text{m}$  以下であることを特徴とする。

また、請求項 3 に記載の発熱組成物は、請求項 1 又は 2 の何れかに記載の発熱組成物において、前記発熱組成物が易動水値 7 以上の発熱組成物を原料にし、非酸化性ガスにより水分調整されたことを特徴とする。

また、請求項 4 に記載の発熱組成物は、請求項 1 乃至 3 の何れかに記載の発熱性組成物において、前記発熱組成物が保水剤、吸水性ポリマー、水素発生抑制剤、pH 調整剤、界面活性剤、消泡剤、疎水性高分子化合物、焦電物質、遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生剤、酸化防止剤、骨材、発熱助剤、酸化触媒、有機ケイ素化合物、繊維状物、衛生剤、肥料成分、活性芳香化合物、不活性芳香化合物、保湿剤又はこれらの混合物からなる付加的な成分から選ばれた少なくとも一種を含有することを特徴とする。

また、本発明の発熱体は、請求項 5 に記載の通り、請求項 1 乃至 4 の何れかに記載の発熱組成物が、少なくとも一部が通気性を有する収納袋内に封入されたことを特徴とする。

また、請求項 6 に記載の発熱体は、請求項 5 に記載の発熱体において、前記発熱組成物が収納袋内に積層されて収納され、該発熱組成物積層体が、2 個以上複数個離れて配置された区分発熱部を形成し、該区分発熱部の集合から集合発熱部を形成したことを特徴とする。

また、請求項 7 に記載の発熱体は、請求項 6 に記載の発熱体において、前記収納袋が基材及び被覆材からなり、該基材及び被覆材の少なくとも一方が通気性を有し、前記区分発熱部が 1 個づつ、該基材と被覆材とのヒートシールによる区分け部により区分けされたことを特徴とする。

また、請求項 8 に記載の発熱体は、請求項 5 乃至 7 の何れかに記載の発熱体において、前記収納袋が基材及び被覆材からなり、該基材及び被覆材の少なくとも一方が通気性を有し、前記基材上に前記発熱組成物が設けられ、更に、少なくとも該発熱組成物上に通気性粘着剤層が設けられ、更にその上に敷材が設けられたことを特徴とする。

また、請求項 9 に記載の発熱体は、請求項 8 に記載の発熱体において、前記基

材、被覆材、通気性粘着剤層、敷材、発熱組成物の中で、少なくとも該発熱組成物が圧縮処理されていることを特徴とする。

また、請求項 10 に記載の発熱体は、請求項 7 乃至 9 の何れかに記載の発熱体において、前記区分け部にミシン目を設けてなることを特徴とする。

また、請求項 11 に記載の発熱体は、請求項 5 乃至 10 の何れかに記載の発熱体において、剥離紙を含めて、少なくとも一部に文字、図柄、記号、数字、模様、写真、絵の何れか一種以上が設けられていることを特徴とする。

また、請求項 12 に記載の発熱体は、請求項 5 乃至 11 の何れかに記載の発熱体において、剥離紙を含めて、少なくとも一部が着色されていることを特徴とする。

また、請求項 13 に記載の発熱体は、請求項 7 乃至 12 の何れかに記載の発熱体において、前記基材及び被覆材の何れか一方の露出面の少なくとも一部に粘着剤層又はジェル層が積層されていることを特徴とする。

また、請求項 14 に記載の発熱体は、請求項 13 に記載の発熱体において、前記粘着剤層又はジェル層が、保湿剤、マイナスイオン発生物質、竹炭、焦電物質、遠赤外線放射物質、活性芳香化合物、不活性芳香化合物、衛生剤又はこれらの混合物からなる付加的な成分から選ばれた少なくとも一種を含有又は担持していることを特徴とする。

また、請求項 15 に記載の発熱体は、請求項 5 乃至 14 の何れかに記載の発熱体において、前記発熱体を 2 枚の非通気性フィルム又はシートの間に介在させ、この介在と同時に、又は、この介在後に、前記 2 枚のフィルム又はシートを該発熱体以上の大きさに打ち抜き、この打ち抜きと同時に、又は、この打ち抜き後に、前記発熱体の大きさを超える周縁部において、前記 2 枚のフィルム又はシートを封着したことを特徴とする。

#### 【0018】

以上の通り、本発明の発熱組成物は反応促進剤と水を除く非水溶性固形成分の粒径を一定以下にし、20以下の易動水値である余剰水を持たせ、型通し成形、型押し込み成形、鋳込み成型法等の成形により成形された積層体の形状を維持し、且つ、成形後基材による吸水や脱水等の水分除去なしに発熱可能とした発熱組

成物である。したがって、収納袋を吸水性にする必要がなく、非吸水性収納袋に収納し発熱体とすることができる。

即ち、本発明の発熱組成物は、水をバインダーとし、成分間に存在する水の表面張力により各成分を結合することで、流動性、成形性、形状維持性、発熱特性を高度に保持するもので、従来の増粘剤等の接着剤で各成分を結合し、発熱特性を犠牲にし、成形性、形状維持性のみを追求した、粘稠性発熱組成物とは全く異なるものである。本発明の発熱組成物は発熱特性を生かしながら、成形性、形状維持性が保持できる発熱組成物で、これを使用し、多種形状、多種厚み、多種大きさの、優れた発熱特性の発熱組成物積層体及び発熱体を提供するものである。

#### 【0019】

ここで、易動水値とは、発熱組成物中の組成物外へ移動できる余剰水分の量を示す値である。この易動水値について、図16乃至図20を使って説明する。図16に示すように、中心点から放射状に45度間隔で8本の線が書かれたNo. 2の濾紙17を、図17及び図18に示すように、ステンレス板21上に置き、該濾紙17の中心に、内径20mm×高さ8mmの中空円筒状の穴19を持つ長さ150mm×幅100mmの型板18を置き、その中空円筒状の穴19付近に試料20を置き、押し込み板14を型板18上に沿って動かし、試料20を押し込みながら中空円筒状の穴19へ入れ、型板18面に沿って、試料をすり切る（押し込み成形）。次に、該穴19を覆うように非吸水性の70 $\mu$ mポリエチレンフィルム16Aを置き、更にその上に、厚さ5mm×長さ150mm×幅150mmのステンレス製平板16を置き、発熱反応が起こらないようにして、5分間保持する。その後、濾紙17を取り出し（図20）、放射状に書かれた線に沿って、水又は水溶液の浸みだし軌跡を中空円筒の穴19の縁である円周部から浸みだし先端までの距離22として、mm単位で読み取る。同様にして、各線上からその距離22を読み取り、合計8個の値を得る。読み取った8個の各値（a, b, c, d, e, f, g, h）を測定水分値とする。

その8個の測定水分値を算術平均したものをその試料の水分値（mm）とする。

また、真の水分値を測定するための水分量は内径20mm×高さ8mmの該発

熱組成物の重量に相当する該発熱組成物の配合水分量とし、その水分量に相当する水のみで同様に測定し、同様に算出したものを真の水分値 (mm) とする。水分値を真の水分値で除したものに 100 をかけた値が易動水値である。

即ち、

$$\text{易動水値} = [\text{水分値 (mm)} / \text{真の水分値 (mm)}] \times 100$$

尚、この易動水値は、型押し込み成形等による積層時の値である。

#### 【0020】

本発明の発熱組成物の易動水値 (0~100) は通常 20 以下であり、好ましくは 3~18 であり、より好ましくは 5~15 である。20 を超えると成形後吸水や脱水等により発熱組成物成形体から余剰水を除かないと発熱特性が悪化する。

#### 【0021】

また、非水溶性固形成分の粒径とは、篩を使って分離し、該篩を通過したものの粒径をその篩の口径から算出する。即ち、篩を、上から 8、12、20、32、42、60、80、100、115、150、200、250 及び 280 メッシュ等の篩並びに受皿の順に組み合わせる。最上段の 8 メッシュ篩に非水溶性固形成分粒子を約 50 g 入れ、自動振盪機で 1 分間振盪させる。各篩及び受皿上の非水溶性固形成分粒子の重量を秤量し、その合計を 100 % として重量分率により粒径分布を求める。特定メッシュの篩の下すべての受け皿の合計が前記粒径分布の合計値である 100 % になった場合、該特定メッシュの口径から算出した大きさ ( $\mu\text{m}$ ) をもって、その非水溶性固形成分の粒径とする。

尚、各メッシュ篩は他のメッシュ篩を組み合わせてもよい。

ここで、16 メッシュパスは粒径 1 mm 以下、20 メッシュパスは粒径 850  $\mu\text{m}$  以下、48 メッシュパスは粒径 300  $\mu\text{m}$  以下、60 メッシュパスは粒径 250  $\mu\text{m}$  以下、65 メッシュパスは粒径 212  $\mu\text{m}$  以下、80 メッシュパスは粒径 180  $\mu\text{m}$  以下、100 メッシュパスは粒径 150  $\mu\text{m}$  以下、115 メッシュパスは粒径 125  $\mu\text{m}$  以下、150 メッシュパスは粒径 100  $\mu\text{m}$  以下、250 メッシュパスは粒径 63  $\mu\text{m}$  以下とする。

#### 【0022】

また、発熱体の区分け部のミシン目とは、区分け部の曲げ性を向上させるために断続的に切断されたものや、手切れが可能なほどに断続的に切断されたものが含まれる。このミシン目はすべての区分け部に設けてもよいし、部分的に設けてもよい。

#### 【0 0 2 3】

また、成形性とは抜き穴を有する抜き型を用いた型通し成形や、鑄込み型を用いた鑄込み成形等により、この抜き穴や、鑄込み型等の型の形状で発熱組成物の積層体ができることをいい、形状維持性とは、成形された積層体が少なくとも被覆材に覆われ、基材と被覆材の間にシール部が形成されるまで形状が維持されることをいう。少なくとも、発熱組成物の周辺部が崩れず、シール部に点在するいわゆるゴマの存在がなく、シール部が形成できることが必要である。ゴマの存在はシール不良の原因となる。

#### 【0 0 2 4】

##### 【発明の実施の形態】

発熱体の発熱原理は、発熱物質である金属粉が酸化される時の発熱を利用するものであり、この酸化反応は、特に、水分量に大きく影響され、水分が多すぎても、少なすぎても反応は著しく遅くなり、発熱を開始し、維持するためには適度の水分量が必要である。また、成形性を出すために余剰水が必要である。更に、形状維持性を出すためには発熱組成物中の反応促進剤と水を除く非水溶性固形物の粒径をできるだけ小さくし、余剰水における表面張力で粒子間を保持する必要がある。

発熱反応を起こさせるためには、余剰水は極力除いた方がよく、余剰水をできるだけ少なくすれば、発熱を効率よく開始できるとの結論から本発明の発熱組成物を開発した。

即ち、本発明の発熱組成物は、空気と接触して発熱する発熱組成物において、発熱物質と反応促進剤と水と炭素成分を必須成分とし、その易動水値が20以下であり、反応促進剤と水を除く、非水溶性固形成分の最大粒径が1mm以下であり、且つ、その80%以上が粒径300 $\mu$ m以下とすることにより、非水溶性固形成分の粒径と余剰水を適正範囲に調整し、成形性、形状維持性が非常に優れ、

型通し成形、型押し込み成形、鋳込み成形等による積層が容易で、且つ、高速で超薄型から厚型の発熱体を製造でき、しかも発熱組成物を包材に均等に分布させることができ、且つ、その余剰水を吸収素材等により除去しなくとも、発熱反応が開始される成形性のある発熱組成物とすることができる。

#### 【0025】

本発明の発熱組成物は空気中の酸素と接触して発熱する発熱体に適用される。また、本発明は主として人体の保温に用いるほか、ペットや機械類等の保温に用いる発熱体にも適用される。

#### 【0026】

更に、前記発熱組成物に保水剤、吸水性ポリマー、水素発生抑制剤、pH調整剤、界面活性剤、消泡剤、疎水性高分子化合物、焦電物質、遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生剤、酸化防止剤、骨材、発熱助剤、酸化触媒、有機ケイ素化合物、繊維状物、衛生剤、肥料成分、活性芳香化合物、不活性芳香化合物、保湿剤又はこれらの混合物からなる付加的な成分から選ばれた少なくとも一種を配合してもよい。

#### 【0027】

また、必要であれば水溶性高分子、増粘度剤、結合剤、賦形剤、凝集剤、可溶性粘着素材から選ばれた少なくとも一種を発熱性能を落とさない範囲で配合してもよい。

前記発熱組成物の配合割合の例としては、発熱物質100重量部に対して、水溶性高分子0.01～0.9重量部、増粘度剤0.01～0.9重量部、結合0.01～0.9重量部、賦形剤0.01～0.9重量部、凝集剤0.01～0.9重量部の配合や、水溶性高分子0.01～0.25重量部、増粘度剤0.01～0.25重量部、結合0.01～0.25重量部、賦形剤0.01～0.25重量部、凝集剤0.01～0.25重量部の配合が一例として挙げられる。

#### 【0028】

また、前記発熱組成物を使用した発熱体としては前記発熱組成物を基材と被覆材から構成される通気性包材間に積層して構成される発熱体がその一例として挙げられる。

## 【0029】

抜き型を使用した型通し成形、型押し込み成形、鋳込み型を使用した鋳込み成形等の成形により、高速で、包材に均等に分布させ、超薄型から厚型まで、目的形状の発熱組成物の積層体や発熱体が容易に得られる。

## 【0030】

また、本発明の発熱組成物の成形には、磁石を使用してもよい。磁石を利用すると、発熱組成物の型内への収容や、その成形体の型からの離脱が容易にでき、発熱組成物積層体の成形がより容易になる。

## 【0031】

本発明の発熱体は少なくとも一部が通気性を有する収納袋に前記発熱組成物が収納されたもので、該収納袋は基材及び被覆材から構成され、該基材及び被覆材のうち、少なくとも一方又は少なくとも一方の一部が通気性を有するものである。また、発熱組成物積層体は、1個で発熱部を形成してもよいし、2個以上複数個離れて配置された区部発熱部を形成してもよいし、更に、該区分発熱部の集合から集合発熱部を形成するようにしてもよい。尚、該基材及び被覆材の包材の外に、更に敷材を含めた包材から収納袋を構成してもよい。

## 【0032】

前記発熱組成物積層体の形状は如何なるものでもよいが、平面形状で、円、楕円、長方形、正方形、三角形、菱形、台形等が一例として挙げられ、また、立体形状では、ディスク形状、三角錐、ピラミッド、円錐、球、直方体、立方体、平行六面体、円筒、長楕円体等が一例として挙げられる。

## 【0033】

前記発熱組成物積層体のサイズには特に制限はないが、前記区分発熱部を形成する場合はそのサイズはできるだけ小さい方が発熱体全体として、柔軟性がでる。即ち、前記区分発熱部の数は発熱体1個当たり10区分以上とすることもできるが、通常は発熱持続時間等の関係から、幅100mm×長さ120mmのサイズの発熱体で、3～9区分とされる。即ち、3～9区分発熱部の発熱体とされる。

## 【0034】



前記区分発熱部は1個ずつ、該通気性包材のシールによる区分け部により区分けされてもよい。

【0035】

その区分け部のシールは、区分発熱部の周辺において、その基材と被覆材との点接着（欠性接着）、ヒートシール、点粘着や粘着シール等の何れか又はその組み合わせからなることが一例として挙げられる。

【0036】

更に、前記区分け部にミシン目を設けてもよい。

【0037】

前記通気性包材としては穿孔フィルム又は多孔質フィルムに不織布をラミネートした通気性包材等が一例として挙げられる。

【0038】

前記包材が非通気性包材の場合、粘着剤また、ジェル層を設けてもよい。

【0039】

また、少なくとも前記発熱組成物積層体及びその周辺が通気性粘着剤層で覆われるようにし、基材と被覆材間での積層体の移動を防止するようにしてもよい。更に、該通気性粘着剤層と被覆材の間に不織布等の敷材を設けてもよい。

【0040】

前記基材、被覆材、通気性粘着剤層、敷材、発熱組成物の中で、少なくとも該発熱組成物が圧縮処理されていてもよい。

即ち、本発明の発熱組成物の成形物である積層体を加圧により適量圧縮したものは形状維持性が格段に向上し、例えば、通気部の素材に多孔質フィルムの代わりに、圧力調整が難しい穿孔フィルムを使用しても、収納袋の内圧が外圧以上になっても、形崩れが起こりにくく、穿孔フィルムの使用が可能であるので、通気性素材の選択の幅が広がり、コストダウンができるとともに、被加温体を長時間、適度の温度で、均一に加温できる。

【0041】

前記発熱組成物の表層部における全面又はその一部に凹凸を形成してもよいし、また、前記発熱組成物及びそれが積層された素材の表層部の全面又はその一部

に凹凸を形成してもよい。

【0 0 4 2】

前記発熱部において、少なくとも、一部又は1区分発熱部に磁気物質を含有させてもよい。

【0 0 4 3】

前記発熱体において、剥離紙を含めて、少なくとも一部に文字、図柄、記号、数字、模様、写真、絵の何れか一種以上を設けてもよい。

【0 0 4 4】

前記発熱体において、剥離紙を含めて、少なくとも一部を着色してもよい。

【0 0 4 5】

前記基材又は被覆材において、その何れか一方の露出面の少なくとも一部に粘着剤層又はジェル層を設けてもよい。

【0 0 4 6】

前記粘着剤層を前記複数の区分発熱部間を上縁から下縁へと連続して延びている平行な細片の形で配置してもよい。

【0 0 4 7】

前記粘着剤層又はジェル層が、保湿剤、マイナスイオン発生物質、竹炭、焦電物質、遠赤外線放射物質、活性芳香化合物、不活性芳香化合物、衛生剤、又はこれらの混合物からなる付加的な成分から選ばれた少なくとも一種を含有又は担持していてもよい。

【0 0 4 8】

前記発熱体は非通気性収納袋に収納され、保管、輸送されるが、その例としては、製造された発熱体を2枚の非通気性フィルム又はシートの間に介在させ、この介在と同時に、又は、この介在後に、前記2枚のフィルム又はシートを該発熱体以上の大きさに打ち抜き、この打ち抜きと同時に、若しくは打ち抜き後に、前記発熱体の大きさを超える周縁部において、前記2枚のフィルム又はシートを封着した発熱体が一例として挙げられる。

【0 0 4 9】

このようにして得られた発熱体は、冬期における採暖の他、肩こり、筋肉痛、

筋肉のこり、腰痛、手足の冷え、神経痛、リウマチ、打ち身、捻挫等の疾患に対して使用され、温熱による治療効果を十分に期待でき、更に、機械類やペット等への加温及び保温や、脱酸素剤、防カビ剤等への利用もできる。

#### 【0050】

また、前記発熱体の使用法としては、例えば、治療を必要とする人の痛みのある身体の部位に発熱体を適用し、皮膚の温度や、維持時間を治療を必要とする人によって適切に選択して、快適に、実質的に苦痛を緩和するようにして、急性、再発性、慢性の、筋肉の痛み、骨格の痛み、又は関連した痛みによる苦痛を治療する使用例が一例として挙げられる。

#### 【0051】

また、本発明の発熱組成物において、その配合割合は特に限定されるものではないが、例えば、発熱物質 100 重量部に対して、炭素成分 1.0～50 重量部、反応促進剤 1.0～50 重量部、吸水性ポリマー 0.01～20 重量%、保水剤 0.01～10 重量部、pH調整剤 0.01～5 重量部、水適量である。

更に、前記発熱組成物に下記のことを発熱物質 100 重量部に対して、下記の配合割合で加えてもよい。

即ち、水素発生抑制剤 0.01～5 重量部、界面活性剤 0.01～5 重量部、消泡剤 0.01～5 重量部、疎水性高分子化合物、骨材、繊維状物焦電物質、遠赤外線放射物質、マイナスイオン発生物質、有機ケイ素化合物はそれぞれ 0.01～5 重量部、保湿剤、衛生剤、肥料成分、発熱助剤はそれぞれ 0.01～10 重量部、水溶性高分子、増粘度剤、結合剤、賦形剤、凝集剤、可溶性粘着素材はそれぞれ 0.01～0.1 重量部である。

#### 【0052】

発熱組成物を構成する成分中、反応促進剤と水を除く固形成分の最大粒径は 1 mm 以下であり、好ましくは 500  $\mu$ m 以下であり、より好ましくは 300  $\mu$ m 以下であり、更に好ましくは 250  $\mu$ m 以下であり、特に好ましくは 200  $\mu$ m 以下である。

且つ、発熱組成物を構成する成分中、反応促進剤と水を除く非水溶性固形成分の 80% 以上の粒径が 300  $\mu$ m 以下であり、好ましくは 250  $\mu$ m 以下であり

、更に好ましくは200 $\mu$ m以下である。

尚、発熱組成物の成形性と形状維持性は反応促進剤と水を除く非水溶性固形成分の粒径に左右され、その粒径は小さければ小さいほどよい。

#### 【0053】

前記発熱物質としては、空気と接して発熱するものであれば如何なるものでも使用可能であるが、一般的には金属が使用される。例えば、鉄粉、亜鉛粉、アルミニウム粉又はマグネシウム粉、或いは、これらの一種以上の金属を含む合金の粉末、更に、これらのうちの一つ以上を含む混合金属粉等が用いられるが、特に、これらの金属粉の中では、安全性、取扱性、コスト、保存性及び安定性等の観点を総合して最も優れている鉄粉を用いることが望ましい。この鉄粉としては、鑄鉄鉄粉、アトマイズ鉄粉、電解鉄粉、還元鉄粉等を使用することができる。更に、これら鉄粉が炭素を含有していてもよく、また、鉄を50%以上含む鉄の合金であってもよい。該合金となる金属の種類は鉄成分が発熱組成物の成分として働けば特に制限はないが、マンガン、銅、ニッケルが一例として挙げられる。

#### 【0054】

ここで、鉄粉が酸素及び／又は炭素成分を含有及び／又は被覆された鉄粉であってもよい。

特に、鉄粉表面が0.3～3.0重量%の導電性炭素質物質で部分的に被覆された鉄粉は有用である。導電性炭素質物質としては、カーボンブラック、活性炭等が例示され、鉄粉としては、還元鉄粉、アトマイズ鉄粉、スポンジ鉄粉が例示されるが、特に、導電性炭素質物質が活性炭で、鉄粉が還元鉄粉である場合が発熱体に有用である。

#### 【0055】

この場合、炭素成分で鉄粉をコーティングする方法としては、ボールミル、コンカルブレンダ等で、30分から3時間の被覆処理により陰極薄膜形成できる。一例として、押圧型の混合機（ホソカワミクロン社製 AM-15F等）を用い、鉄粉100重量部に対し、炭素成分0.1～10重量部の割合とし、回転数500～1500rpmで、10～80分混練する方法等が挙げられる。

#### 【0056】

また、鉄に含まれる酸素量は用途に応じた発熱特性に影響がなければ特に制限はないが、混合前の原料としての鉄成分中の酸素量及び発熱組成物の積層後の発熱組成物中の鉄成分中の酸素量は23重量%以下が好ましい。より好ましくは15重量%以下であり、更に好ましくは10重量%以下である。原料としての鉄成分中の酸素量と発熱組成物の積層後の発熱組成物中の鉄成分中の酸素量は異なってもよい。尚、積層後の発熱組成物中の鉄成分中の酸素量は、窒素雰囲気か、窒素置換されたイオン交換水に積層後の発熱組成物を入れて攪拌後、磁石で、鉄成分を分離し、窒素雰囲気下、乾燥した鉄成分中の酸素量とする。

#### 【0057】

前記炭素成分としては、カーボンブラック、黒鉛又は活性炭等がその例として挙げられる。ココナツの殻、木材、木炭、石炭、骨炭等から調製された活性炭が有用であるが、動物産物、天然ガス、脂肪、油及び樹脂のような他の原料から調製されたものも本発明の発熱組成物に有用である。使用される活性炭の種類には制限はないが、優れた吸着保持能を有する活性炭がより好ましい。炭素成分の性能として好ましくはヨース素吸着性能が550～1200mg/g、メチレンブルー脱色力が60～300mg/g、より好ましくはヨース素吸着性能が800～1200mg/g、メチレンブルー脱色力が100～300mg/gである。本発明では上記炭素の混合物を使用することもできる。

#### 【0058】

前記反応促進剤としては発熱物質の反応促進ができるものであれば如何なるものでもよい。塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化第一鉄、塩化第二鉄、塩化第二銅、塩化マンガン、及び塩化第一銅等の金属ハロゲン化物や、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸銅、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、硫酸マンガンといった金属硫酸塩類、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等の硝酸塩、酢酸ナトリウム等の酢酸塩、炭酸第一鉄等の炭酸塩が一例として挙げられる。これらは単独で又は組み合わせて使用することができる。

これらの酸化促進剤は通常は水溶液として用いられるが、粉体のままで用いることもできる。

## 【0059】

前記水としては適当なソースからのものでよい。その純度及び種類等には制限はない。

## 【0060】

前記吸水性ポリマーとしては、水又は水溶液に対して、保水性、吸水性を有すれば、特に制限はない。好ましくは、50℃以下の水又は水溶液に不溶であり、発熱時間等を考慮すると、吸収容量は11%食塩水溶液の吸水量として、5g/g以上が好ましい。

## 【0061】

また、前記吸水性ポリマーが吸水速度の異なる樹脂の混合物又は複合体の場合は、最も早い吸水速度の吸水性樹脂と最も遅い吸水速度の吸水性樹脂の吸水速度の比に制限はないが、好ましくは3倍以上あることが望ましい。

## 【0062】

前記吸水性ポリマーとしては、ポリアクリル酸塩系、ポリビニルアルコール系、ポリビニルアルコール/アクリル酸塩系共重合体、イソブチレン・無水マレイン酸塩系共重合体、N-ビニルアセトアミド系、N-アルキルアクリルアミド系共重合体、デンプン/アクリル酸塩系共重合体等が挙げられる。具体的には、ポリアクリル酸アルカリ金属塩、(メタ)アクリル酸ナトリウム-ビニルアルコール共重合体((メタ)アクリル酸メチルー酢酸ビニル共重合体ケン化物)、ポリ(メタ)アクリロニトリル系重合体ケン化物、ヒドロキシエチルメタクリレートポリマー又はポリ(メタ)アクリルアミド等のポリ(メタ)アクリル酸誘導体、イソブチレン-マレイン酸塩系共重合体、カルボキシメチルセルロースアルカリ金属塩等のセルロース誘導体、ポリアクリルアミド並びにアルギン酸ナトリウム塩又はアルギン酸プロピレングリコールエステルのアルギン酸誘導体、澱粉グリコール酸ナトリウム塩、澱粉リン酸エステルナトリウム塩又は澱粉-アクリル酸塩グラフト共重合体等のデンプン誘導体、N-ビニルアセトアミド重合体等のポリ-N-ビニルアセトアミド誘導体、N-アルキルアクリルアミド系共重合体ポリビニルアルコール、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール等のポリビニルアルコール誘導体、PVA系-アクリル酸塩系共重合体、イソブチレン-無

水マレイン酸共重合体及びその架橋体、ビニルアルコールーアクリル酸塩（カルボキシ基含有体）共重合体の架橋体、自己架橋型ポリアクリル酸系中和物、アクリル酸塩系共重合体架橋体、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、ポリアクリル酸塩架橋体、アクリル酸エステルー酢酸ビニル共重合体及びその架橋体のケン化物、アクリル酸塩ーアクリル酸エステル共重合体の架橋体、アクリル酸塩ーアクリルアミド共重合体の架橋体、アクリルアミド共重合体の加水分解物の架橋体、2-アクリルアミドー2-メチルプロパンスルホン酸とアクリル酸との共重合体の架橋体、ポリアクリルニトリル架橋物の加水分解物、アクリロニトリル共重合体の加水分解物の架橋体、デンプンーアクリル酸共重合体の加水分解物の架橋体、デンプンーアクリル酸塩共重合体の架橋体、デンプンーアクリロニトリル共重合体の架橋体及びその加水分解物の架橋体、ビニルエステルーエチレン系不飽和カルボン酸共重合体ケン化物架橋体、ビニルアルコールー無水マレイン酸塩（環状無水物）共重合体の架橋体、N-ビニルアセトアミド重合体又は共重合体、カルボキシメチルセルロース塩架橋体（多糖類の部分架橋体）、カチオン性モノマーの架橋体、ポリエチレンオキシド架橋体、アクリル酸で架橋されたポリエチレンオキシド、架橋ポリアルキレンオキシド、メトキシポリエチレングリコールとアクリル酸との共重合架橋体、ポリアクリル酸塩架橋物、澱粉ーアクリル酸グラフト共重合体架橋物、澱粉ーアクリロニトリルグラフト共重合体架橋物の加水分解物、アクリル酸エステルー酢酸ビニル共重合体の加水分解物、アクリル酸塩ーアクリルアミド共重合体架橋物及びポリアクリロニトリル架橋体物の加水分解物が好適な例として挙げられる。上記以外でもアクリル酸で架橋されたポリエチレンオキサイド、ナトリウムカルボキシセルロースの架橋物、無水マレイン酸塩ーイソブチレン、アクリル酸にマレイン酸塩、イタコン酸塩、2-アクリルアミドー2-メチルスルホン酸塩、2-アクロイルエタンスルホン酸、2-ヒドロキシエチルアクリレート等のモノマーを共重合させたもの等が一例として挙げられる。

### 【0063】

生分解性を有する吸水性ポリマーとしては、ポリエチレンオキシド架橋体、ポリビニルアルコール架橋体、カルボキシメチルセルロース架橋体、アルギン酸架

橋体、澱粉架橋体、ポリアミノ酸架橋体、ポリ乳酸架橋体等が一例として挙げられる。

#### 【0064】

上記保水剤としては、保水できれば特に制限はないが、木粉、パルプ粉、活性炭、おがくず、多くの綿毛を有する綿布、綿の短繊維、紙屑、植物質材料及び他の大きい毛細管機能と親水性とを有する植物性多孔質材料、活性白土、ゼオライト等の含水珪酸マグネシウム質粘土鉱物、パーライト、バーミキュライト、シリカ系多孔質物質、珊瑚化石、火山灰系物質（テラバルーン、シラスバルーン、タイセツバルーン）等が一例として挙げられる。

#### 【0065】

特に木粉、テラバルーン、シラスバルーン、タイセツバルーンが好ましく更に好ましくはそれらの粒度が $250\mu\text{m}$ 以下が50%以上のものであり、より好ましくは、 $150\mu\text{m}$ 以下が50%以上のものである。

#### 【0066】

尚、これら保水剤の保水力の増加、形状維持力の強化等のため、焼成及び／又は粉碎等の加工処理をしたものもよい。

#### 【0067】

更に所望により、本発明の発熱組成物に藻土、アルミナ、繊維素粉末等を添加することもできる。また、固結防止剤等を添加することもできる。

#### 【0068】

前記pH調整剤としては、アルカリ金属の弱酸塩、水酸化物等、或いは、アルカリ土類金属の弱酸塩、水酸化物等があり、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 等が一例として挙げられる。

#### 【0069】

前記水素抑制剤としては、水素の発生を抑制するものであれば如何なるものでもよいが、硫化カルシウム等の金属硫化物、亜硫酸ナトリウム等の亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム等のチオ硫酸塩、酸化剤、アルカリ性物質、イオウ、アンチモ



ン、セレン、リン及びテルルからなる群より選ばれた少なくとも一種又は二種以上からなるものや、上記 pH 調整剤が一例として挙げられる。発熱剤である金属粉に予め混合しておくと、添加量を減らせて、より効果がある。

#### 【0070】

前記酸化剤としては、硝酸塩、亜硝酸塩、酸化物、過酸化物、ハロゲン化酸素酸塩、過マンガン酸塩、クロム酸塩等があり、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{KNO}_2$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{MnO}_2$  等が一例として挙げられる。

#### 【0071】

前記アルカリ性物質としては、ケイ酸塩、棚酸塩、第二リン酸塩、第三リン酸塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、炭酸塩、炭酸水素塩、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{NaBO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{KBO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaS}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  等が一例として挙げられる。

#### 【0072】

前記水素抑制剤を組み合わせる場合、アルカリ弱酸塩－アルカリ弱酸塩の組み合わせ、即ち、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ － $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ － $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ － $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ － $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ － $\text{Na}_3\text{PO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ － $\text{Na}_2\text{SO}_3$  や、酸化剤－アルカリ弱酸塩の組み合わせ、即ち、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$ － $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{S}$ － $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{S}$ － $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  等が一例として挙げられる。

#### 【0073】

水素抑制剤の使用量は各水素抑制剤の合計量で、鉄粉に対して好ましくは 0.01～12.0 重量%、より好ましくは 0.05～8 重量%、更に好ましくは 0.5～2.0 重量%である。0.01 重量%未満では水素発生抑制効果に乏しく、12.0 重量%を超えると水素発生抑制効果はあるが、発熱温度が低下するので適当ではない。

添加方法としては、作業性、混合の均一性から、水溶液として添加した方が好ましいが、水とは別個に固形として加えても、水素抑制効果に関しては、水溶液の場合とほとんど変わらない。

## 【0074】

前記遠赤外線放射物質としては、遠赤外線を放射するものであれば如何なるものでもよいが、セラミック、アルミナ、ゼオライト、ジルコニウム、シリカ等が一例として挙げられ、これらの内の一種単独又は二種以上の混合物を用いることができる。

## 【0075】

前記マイナスイオン発生物質としては、直接、間接を問わず、結果としてマイナスイオンは発生すれば如何なるものでもよいが、トルマリン、花崗岩、ロッシェル塩、硫酸グリシン、リン燐酸カリ、プロピオン酸カルシウムストロンチウム等の強誘電体、マイナスイオン化されたSi、SiO<sub>2</sub>、やデービド鉱石、ブラネル石、長石等の励起剤、ラドン等の放射性物質を含む鉱石等が一例として挙げられ、これらの内の一種単独又は二種以上の混合物を用いることができる。また、水酸基を有するものを併存したり、基材等が保持するものは更に効果がある。

## 【0076】

前記焦電物質としては、焦電性（パイロ電気又はピロ電気）を有するものであれば制限はない。電気石、イキョク鉱物、焦電性鉱物が一例として挙げられる。特に、電気石の一種であるトルマリンが好ましい。トルマリンとしては、ドラバイト（苦土電気石）、ショール（鉄電気石）、エルバイト（リチア電気石）等が挙げられる。

## 【0077】

前記肥料成分としては骨粉、鉱物質肥料等の天然肥料、尿素、硫安、塩安、過燐酸石灰、重過燐酸石灰、塩化カリウム、硫酸カリウム、塩化カルシウム、硫酸カルシウム等の化学肥料の単独、或いは、これらを適宜の配合割合で混合した配合肥料等を用いることができるが、窒素、燐酸、カリウムの3要素を適当に含んでなるものが好ましい。更には、雑菌の繁殖制御作用、土質中和改良作用その他の効果を持つ、木炭、灰分等を加えたものであってもよい。

## 【0078】

前記発熱助成剤としては、金属粉、金属塩、金属酸化物等があり、Cu、Mn

、 $\text{CuCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{CuO}$ 、二酸化マンガン、酸化第二銅、四三酸化鉄等やそれらの混合物等が一例として挙げられる。

#### 【0079】

上記疎水性高分子化合物としては、組成物中の水抜けをよくするため、水との接触角が $40^\circ$ 以上、より好ましくは $50^\circ$ 以上、更に好ましくは $60^\circ$ 以上の高分子化合物であれば如何なるものでもよい。形状も特に制限はなく、粉体、顆粒、粒、錠等が一例として挙げられるが、粉体、粒状、顆粒状が好ましい。

ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタル酸等のポリエステル、ナイロン等のポリアミド等が一例として挙げられる。

#### 【0080】

前記有機ケイ素化合物としては、少なくとも $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$ 及び／又は $\text{Si}-\text{N}-\text{R}$ 及び／又は $\text{Si}-\text{R}$ の結合を持つ化合物であれば、モノマー、低縮合物、ポリマー等、如何なるものでもよいが、メチルトリエトキシシラン等のメチルトリアルコキシシラン、テトラエトキシシラン等のテトラアルコキシシラン等の有機シラン化合物、ジメチルシリコーンオイル、ジフェニルシリコーンオイル等のポリオルガノシロキサン（ポリシロキサン樹脂）、ヘキサオルガノシクロトリシロキサン等の環状シロキサン又はそれらを含むシリコーン樹脂組成物等が一例として挙げられる。

#### 【0081】

前記撥水剤としては、本発明の成形物の成形表面をフッ素樹脂や有機ケイ素化合物等により撥水加工すると防水性も付与することができ、他に必要に応じて種々の添加剤、例えば芳香剤、防カビ剤、防菌剤、着色剤等を適宜成形物の性質を損なわない範囲で添加することができる。

#### 【0082】

前記界面活性剤としては、アニオン、カチオン、ノニオン、両性イオンを含む界面活性剤を包含する。しかしながら、これを用いるときは、ノニオン界面活性剤が好ましい。

また、エチレンオキシドやエチレングリコール、プロピレンオキシド、ブ

ロピレングリコール及びそれらを含む重合体も同様にして添加物として有用である。

#### 【0083】

前記ノニオン系界面活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ヒマシ油・エチレンオキサイド付加物、ノニルフエノール又はオクチルフエノールのエチレンオキサイド付加物等のアルキルフエノール・エチレンオキサイド付加物、高級アルコール燐酸エステル等が挙げられる。

#### 【0084】

その他の界面活性剤の具体例としては、ドデシル硫酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の界面活性剤やシリコーンが一例として挙げられる。

#### 【0085】

これらの内の一種単独又は二種以上の混合物を用いることができる。また、これらを含む市販の合成洗剤を用いることもできる。

#### 【0086】

前記消泡剤としては、ポリリン酸ナトリウム等の通常のpH調整剤の他、この分野で用いられるものが用いられる。

#### 【0087】

前記骨材としては、発熱組成物の多孔質化に有用であれば如何なるものでもよく、シリカーアルミナ粉シリカーマグネシア粉、カオリン、コロイドダルシリカ、軽石、シリカゲル、シリカ粉、マイカ粉、クレー、タルク、合成樹脂の粉末やペレット、発泡ポリエステル及びポリウレタンのような発泡合成樹脂等が一例として挙げられる。

#### 【0088】

前記発泡剤としては、ガスを発生し、発泡できるものであれば如何なるものでもよい。単一の物質であって、加熱により分解してガスを発生させる分解型発泡剤、2つ以上の物質を互に反応させることによってガスを発生させる反応型発泡剤等がある。分解型発泡剤には特に制限はないが、無機系分解型発泡剤が好適に用いられる。この代表例として重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸ア

ンモニウム、炭酸第一鉄等が挙げられる。発熱体として使用中に発泡して通気性、通湿性を増加させる目的でも使用できる。その他発泡するために加熱するか否かは適宜選択できる。

#### 【0089】

前記保湿剤としては、保湿ができれば如何なるものでもよいが、グリセリン、尿素が一例として挙げられる。

#### 【0090】

前記繊維状物としては、無機系の繊維状物及び／又は有機系の繊維状物である。ロックウール、ガラス繊維、カーボン繊維、アスベスト繊維、ボロン繊維、アルミナ繊維、金属繊維、パルプ、紙、不織布、織物、綿、麻等の天然繊維、レーヨン等再生繊維、アセテート等の半合成繊維、合成繊維及びそれらの粉碎品が使用できる。

#### 【0091】

前記結合剤としては、ケイ酸ソーダ、アルギン酸ナトリウム、ポリ酢酸ビニルエマルジョン等が一例として挙げられる。

#### 【0092】

水溶性高分子化合物としては、デンプン、アラビアゴム、メチルセルロース（MC）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリビニルアルコール、ゼラチン、加水分解ゼラチン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリアクリル酸部分中和物、ポリアクリル酸デンプン、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、カルメロースナトリウム、カルボキシビニルポリマー、メトキシエチレン無水マレイン酸共重合体、N-ビニルアセトアミド共重合体等を単独、或いは、二種以上の組み合わせ等が一例として挙げられる。

#### 【0093】

前記増粘剤としては、コーンスターチ、ベントナイト等、通常増粘剤として使用されているものが一例として挙げられる。

#### 【0094】

前記賦形剤としては、カゼインナトリウム等、通常賦形剤として使用されているものが一例として挙げられる。

【0095】

前記凝集剤としてはコーンシロップ、マンニットシロップ等、通常賦形剤として使用されているものが一例として挙げられる。

【0096】

前記可溶性粘着性素材としては、ポリビニールピロリドン等、通常賦形剤として使用されているものが一例として挙げられる。

【0097】

本発明において、収納袋は、基材及び被覆材から構成され、混合物を袋の内部に保持するとともに、発熱体の使用中に原料の漏れ出ることがなく、破袋するおそれのない強度を有し、発熱に必要な通気性を有するものであれば材質、包材構成に特に限定されるものではない。また、発熱体の大きさ、形状に特に限定はなく、使用される場所、使用される目的に応じて扁平な矩形状、円形状、台形状等とすることもでき、そのほか巾着状とすることもできる。尚、該基材及び被覆材の包材の外に、更に敷材を含めた包材から収納袋を構成することもできる。

【0098】

収納袋の通気性有する位置は、発熱組成物に空気が行き渡ればよく、如何なるところでもよい。例えば身体に面する側や身体に面しない側、身体とほぼ並行する側等が一例として挙げられる。

【0099】

前記包材は、通常、基材、被覆材や敷材等から構成され、この種の発熱体に用いられるものであれば特に限定されるものではなく、発泡或いは非発泡のフィルム又はシートからなる単一層のものと、厚み方向に複数層を積層したものとが含まれる。

【0100】

また、前記包材は、非通気性、通気性、非伸縮性、伸縮性、非ヒートシール性、ヒートシール性等の性質を少なくとも一種以上備えていることが好ましい。

【0101】

また、本発明においては、収納袋において、発熱組成物層の周縁部の封着や区分け部を設ける場合、制限はないが、前記基材、被覆材、敷材の少なくとも一種の上に、粘着剤及び／又はヒートシール材であるホットメルト系接着剤を使用してシール層を設け、少なくとも、この基材と被覆材の間に介在された発熱組成物層の周縁部を圧着、熱融着（ヒートシール）等を行うことにより封着することが一例として挙げられる。また、区分け部も同様にして、圧着、熱融着（ヒートシール）等を行うことにより設けることが一例として挙げられる。尚、シール部にホットメルト系粘着剤層とホットメルト系粘着剤層とが共存し、ヒートシールによりシールした場合は実質的なシールはヒートシールであるので、このシールはヒートシールである。

#### 【0102】

また、発熱袋の大きさ、形状には特に制限はなく、使用される場所、使用される目的に応じて偏平な矩形状、円形状、台形状等とすることもでき、そのほか巾着状とすることもできる。

#### 【0103】

前記の基材、被覆材及び敷材の厚さとしては、用途によって大きく異なるが、特に限定されるものではない。

具体的には、好ましくは $5 \sim 5000 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 500 \mu\text{m}$ 、更により好ましくは $20 \sim 250 \mu\text{m}$ である。

#### 【0104】

包材の膜厚が $5 \mu\text{m}$ よりも薄い場合は、必要な機械的強度を得られなくなる上、膜厚を均一にすることが困難になる虞れがあるので好ましくない。

#### 【0105】

また、包材の膜厚が $5000 \mu\text{m}$ を超える場合には、柔軟性が低下して加温体表面へのなじみ性が著しく低下し、加温体表面の変形や移動に対する追従性が低下する上、ごわごわして風合が悪くまた、発熱体全体の厚さが厚くなり過ぎるので好ましくない。

#### 【0106】

また、基材、被覆材、敷材及び発熱組成物の少なくとも一種に凹凸を形成する

等により、それら移動、片寄りを防止してもよい。即ち、基材及び／又は被覆材における少なくとも発熱組成物との接触箇所において、基材及び／又は被覆材の表面が平滑な場合、その表面に物理的に凹凸を形成し、これらの凹凸によって発熱組成物との結合性を高めてその移動、片寄りを防止してもよい。言うまでもないが発熱組成物に凹凸があってもよい。

#### 【0107】

前記収納袋の包材は単層構造でもよく、多層構造でもよい。その構造には特に制限はないが、多層構造の例としては、基材がA層／B層の2層又はC層／D層／E層の3層からなるものや、被覆材がF層／G層の2層又はH層／I層／J層又はK層／L層／J層の3層からなるものが一例として挙げられる。

A層、C層は、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂フィルム、B層はナイロン等の熱可塑性樹脂の不織布、非吸水性紙類、吸水性紙類、D層は粘着剤層、非吸水性紙類、吸水性紙類、E層は離型紙、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂フィルム、F層、H層、L層はポリエチレン等の熱可塑性樹脂製多孔質フィルムや穿孔フィルム、G層、J層はポリエステルやナイロン等の熱可塑性樹脂の不織布、I層は非吸水性紙類、吸水性紙類、K層はポリエチレン等の熱可塑性樹脂製不織布である。

各層の積層方法については制限はなく、各層は通気性粘着剤層やラミネート剤層を介して積層してもよく、熱溶融押出し等でラミネートしてもよい。

#### 【0108】

更に、発熱体には使用時の装着を簡便にするためや発熱体の移動、片寄りを防止するため、少なくともその片面に滑り止め層や非転着性の粘着剤層を設けることもできる。更に、滑り止め層や粘着剤層を設ける場合には使用されるまでの間の保護として離型紙を重ね合わせることもできる。

#### 【0109】

前記基材、被覆材、敷材、粘着剤層において、それぞれは透明、不透明、着色、無着色等如何なるものでもよい。また、各材及び層のそれぞれを構成する層のうち少なくとも1層を構成する層が他の層と異なる色に着色されていてもよい。

#### 【0110】



また、敷材は発熱体を構成する中で、基材と被覆材の間にあるもので、基材及び被覆材と同種の素材が使用できる。

#### 【0111】

このようにして得られた発熱体は使用されるまでの間、空気中の酸素に接触しないように非通気性の袋等に密封保存される。

#### 【0112】

収納袋の通気性は、通気性包材を袋の片面又は両面に用いることによって得ることができる。通気性収納袋を構成する通気性包材としては、特に限定はない。例えば、紙類及びそれに通気性フィルムや不織布等を少なくとも一種以上積層し通気性を持たせたもの、ポリエチレンフィルム等の非通気性フィルムに針で微細な孔を設けて通気性を持たせたもの、不織布にポリエチレンフィルムがラミネートされた非通気性の包材に針等を用いて微細な孔を設けて通気性を持たせたもの、繊維が積層され熱圧着されて通気性を制御された不織布、多孔質フィルム、或いは、多孔質フィルムに不織布を貼り合わせたもの等が用いられる。

#### 【0113】

該通気性包材は収納袋の一部、片面又は両面に用いることによって得ることができる。

#### 【0114】

通気性としては、発熱が維持できれば制限はないが、通常発熱体として使用される場合はリッシー法 (L y s s y 法) による透湿度が、好ましくは  $50 \sim 10,000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$  であり、より好ましくは  $100 \sim 5,000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$  である。

#### 【0115】

この透湿度が、50未満であると発熱量が少なくなり、十分な温熱効果が得られないので好ましくなく、一方、 $10,000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$  を超えると発熱温度が高くなって安全性に問題が生じる虞れがあるので好ましくない。

ただし、用途によっては  $10,000 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$  を超えたり、場合によっては開放系に近い透湿度で使用することも制限されない。

#### 【0116】

前記収納袋の非通気性を構成する非通気性素材としては、非通気性であれば特に制限はないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、アクリル、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリウレタン等、合成樹脂や前記疎水性高分子等からなるフィルム、シート、塗布物が一例として挙げられる。

#### 【0117】

特に非通気性の高いフィルムとしては非通気性素材フィルム上に金属や金属化合物の薄膜を設けたものが一例として挙げられる。

例えば、金属としてはケイ素、アルミニウム、チタン、スズ、インジウム、インジウムスズ、ホウ素、ジルコニウム等、及びこれら金属を含む合金や混合物等が一例として挙げられる。金属化合物としてはこれら金属、これら金属を含む合金や混合物の酸化物、窒化物及び酸窒化物が一例として挙げられる。半導体物質も金属を含む。

また、前記金属化合物は、金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物の群から選ばれた一種、1層、又は、一種以上、2層以上の多層構造を持った金属化合物の薄膜から形成される層であれば如何なるものでもよい。

#### 【0118】

例えば、酸化ケイ素層、酸化ケイ素／酸化アルミニウム層、酸窒化ケイ素／酸化ケイ素層、窒化ケイ素／酸窒化ケイ素／酸化ケイ素層等が一例として挙げられる。この場合、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、窒化ケイ素、窒化アルミニウム、酸窒化ケイ素、酸窒化アルミニウムをそれぞれ、 $\text{SiO}_x\text{a}$ 、 $\text{AlO}_x\text{b}$ 、 $\text{SiN}_y\text{a}$ 、 $\text{AlN}_y\text{b}$ 、 $\text{SiO}_x\text{aN}_y\text{a}$ 、 $\text{AlO}_x\text{bN}_y\text{b}$ とすると、 $0 < x\text{a} \leq 2$ 、 $0 < x\text{b} \leq 1.5$ 、 $0 < y\text{a} \leq 4/3$ 、 $0 < y\text{b} \leq 1$ である。

また、それら酸化ケイ素や酸化アルミニウム等の種類の組み合わせ、層の数はいかなるものであってもよい。基体を含め、層間にはそれぞれの成分が任意に混合、又は反応した成分が連続的又は断続的に変化して存在してもよい。

また、これらに延伸ポリオレフィンフィルムを積層したものが一例として挙げられる。

#### 【0119】

これらは発熱体の保存、輸送のために使用される非通気性収納袋である外袋用

としての非通気性フィルムとして有用であり、基材や被覆材としても使用できる。

#### 【0 1 2 0】

前記織布を構成する繊維としては、天然繊維、ビスコース繊維等の天然素材を用いた再生繊維、半合成繊維、合成繊維及びこれらのうちの二種以上の混合物等を用いることができる。

#### 【0 1 2 1】

収納袋の非吸水性部を構成する非吸水性素材としては、非吸水性であれば特に制限はないが、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン、アクリル、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリウレタン等合成樹脂や、前記疎水性高分子等からなるフィルム、シート、塗布物が一例として挙げられる。

#### 【0 1 2 2】

また、本発明においては、身体における湾曲部や伸縮部更に屈伸部に一層好適に適用され、しかも、この伸縮部、更に屈伸部に一層追従し易くするために、基材及び被覆材が、伸長性のフィルム或いはシート、特に、伸縮性のフィルム或いはシートで形成されたものが望ましい。

#### 【0 1 2 3】

前記伸縮性を有する包材としては、伸縮性があれば、特に限定されるものではない。即ち、全体として、伸縮性があればよく、単品でも、伸縮性基材同士又は伸縮性基材と非伸縮性基材との組み合わせによる複合品でもよい。

#### 【0 1 2 4】

例えば、天然ゴム、合成ゴム、エラストマー、伸縮性形状記憶ポリマー等の単品やこれらと非伸縮性素材との混合品、混抄品やこれらの組み合わせ品から構成される織物、フィルム、スパンデックス糸、糸、紐、平板、リボン、スリットフィルム、発泡体、不織布、又はこれら同士又はこれらと非伸縮性のものとの積層等による複合化伸縮材等が一例として挙げられる。

#### 【0 1 2 5】

前記通気性フィルム、非通気性フィルムの厚さは、5～500  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは10～350  $\mu\text{m}$ である。

## 【0126】

不織布としては、レーヨン、ナイロン、ポリエステル、アクリル、ポリプロピレン、ビニロン、ポリエチレン、ポリウレタン、キュプラ、綿、セルロース、パルプ等の材質からなる単繊維又は複合繊維の単一不織布又はそれら繊維の混抄又は異種繊維層の積層が用いられる。また、製法的には乾式不織布、湿式不織布、スパンボンド、スパンレース等を使用することができる。芯鞘構造の複合繊維からなる不織布でもよい。

## 【0127】

不織布の坪量は、 $10 \sim 200 \text{ g/m}^2$  が好ましい。 $10 \text{ g/m}^2$  未満の場合は強度が期待できず、 $200 \text{ g/m}^2$  を超えることは強度的に必要ない。

## 【0128】

前記紙類としては非吸水性であれば特に限定されるものではないが、非吸水性の紙や、厚紙が一例として挙げられる。例えば、吸取紙、ティッシュペーパー、クレープ紙等の薄紙、クラフト紙等の包装用紙、カード用紙等の雑種紙、段ボール、パルプ芯や特芯等の段ボール中芯、クラフトやジュート等の段ボールライナー、コートボール等の厚紙、石膏ボード原紙等の建築紙等の一種又は二種以上の積層体で非吸水性のものが一例として挙げられる。

## 【0129】

前記紙類は所望により、耐水加工をしたり、レーザーや針等により、貫通孔を設け、通気性を調整したり又は通気性を持たせるようにしてもよい。

## 【0130】

前記発泡シートとしては、発泡ポリウレタン、発泡ポリスチレン、発泡ABS樹脂、発泡ポリ塩化ビニル、発泡ポリエチレン又は発泡ポリプロピレンから選ばれた少なくとも一種で形成されたシートが一例として挙げられる。

## 【0131】

前記ホットメルト系接着剤としては加熱によって接合しうるものであれば特に限定されるものではない。

かかるホットメルト系接着剤としては、エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂、エチレン-イソブチルアクリレート共重合樹脂等のエチレン-アクリル酸エステル

共重合樹脂等のエチレン系ホットメルト樹脂、ポリアミド系ホットメルト樹脂、ポリエステル系ホットメルト樹脂、ブチラール系ホットメルト樹脂、セルロース誘導体系ホットメルト樹脂、ポリメチルメタクリレート系ホットメルト樹脂、ポリビニルエーテル系ホットメルト樹脂、ポリウレタン系ホットメルト樹脂、ポリカーボネート系ホットメルト樹脂、酢酸ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等のホットメルト系樹脂で形成された接着シートが挙げられる。

また、ホットメルト系樹脂には、種々の酸化防止剤を配合したものも挙げられる。

#### 【0132】

前記ホットメルト系粘着剤としては、メルトブローに供しうるもので、常温で粘着性を示して加熱溶融できるものであればよい。

#### 【0133】

SIS、SBS、SEBS、SIPSの如きスチレン系エラストマー、アクリル酸やメタクリル酸等のアルキルエステルを成分とするアクリル系エラストマー、ポリエチレン、超低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・酢酸ビニル共重合体の如きオレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー等が一例として挙げられる。これらは単独で又は二種以上をブレンドして用いられる。

#### 【0134】

ちなみに、スチレン系エラストマーにオレフィン系エラストマーを加えることで、タックや強度を調節することができる。尚、粘着性物質の調製に際しては、必要に応じタッキファイヤー、軟化剤、老化防止剤等の適宜な添加剤を配合することができる。

#### 【0135】

前記粘着剤層の粘着剤としては、粘着力で固定できる固定能力を有するものであれば、特に制限はなく、アクリル系、ウレタン系、ゴム系、シリコン系、ポリイソプレン系、ポリイソブチレン系、スチレン-イソブチレン-スチレン (SIS) 系、スチレン-イソプレン系、ポリアクリル酸系や溶剤系、水性系、エマルジョン系、ホットメルト系、反応性、感圧系等の各種形態が用いられ、

酢酸ビニル系粘着剤 (酢酸ビニル樹脂系エマルジョン、エチレン-酢酸ビニル

樹脂系ホットメルト粘着剤)、ポリビニルアルコール系粘着剤、ポリビニルアセタール系粘着剤、塩化ビニル系粘着剤、アクリル系粘着剤、ポリアミド系粘着剤、ポリエチレン系粘着剤、セルロース系粘着剤、クロロプレン(ネオプレン)系粘着剤、ニトリルゴム系粘着剤、ポリサルファイド系粘着剤、ブチルゴム系粘着剤、シリコーンゴム系粘着剤、スチレン系粘着剤(例えば、スチレン系ホットメルト粘着剤)等が一例として挙げられる。

尚、粘着剤に、遠赤外線を放射する物質等を練り込んだ粘着性物質を得る場合は、粘着剤の種類に特に制限はなく、上記の粘着剤に練り込まれる。

### 【0136】

前記ジェル層を構成するジェルとしては、特に制限はない。一例として、水性ゲルから構成される水性ゲル層が挙げられる。

その構成成分としては、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸部分中和物等のポリアクリル酸類、乾燥水酸化アルミニウム等の多価金属類、グリセリン、プロピレングリコール等の多価アルコール類、また、軽質流動パラフィン、ポリブテン等の高級炭化水素やミリスチン酸イソプロピル等の一級アルコール脂肪酸エステル、シリコーン油等の含ケイ素化合物、モノグレセリド等の脂肪酸グリセリンエステル、オリーブ油等の植物油等の油性成分、また、パラオキシ安息香酸メチルやパラオキシ安息香酸プロピル等の防腐剤、N-メチル-2-ピロリドン等の溶解剤、カルボキシメチルセルロース等の増粘剤、カオリン等の増量剤、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油やソルビタン脂肪酸エステル等の前記界面活性剤、酒石酸等のオキシカルボン酸、軽質無水ケイ酸、前記吸水性ポリマー、前記水溶性高分子やカオリン等の賦形剤、D-ソルビトール等の保湿剤、エデト酸ナトリウムやパラオキシ安息香酸エステルや酒石酸等の安定化剤、メタケイ酸アルミン酸金属塩等の架橋剤、水等が一例として挙げられる。また、これらの任意の組み合わせから構成される水性ゲル層の他に、前記粘着剤に更に吸水性ポリマーが配合された粘着層、つまり用いられる粘着層がホットメルト型高分子物質、脂環族系石油樹脂、軟化剤及び吸水性ポリマーで形成されたものが、この吸水性ポリマーによって、皮膚からの汗や分泌物等の体液を、吸収、吸着し、常に外皮表面を清潔に保つので衛生面から望ましい。

## 【0137】

本発明において、ジェル層中の組成物の配合割合は、特に制限はないが、ポリアクリル酸類 3～8 重量%、多価アルコール 1～50 重量%、多価金属類 0.03～0.15 重量%、油成分 1～5 重量%、水溶性高分子 3～20 重量%、賦形剤 0.5～10 重量%、保湿剤 5～30 重量%、安定化剤 0.05～8 重量%、架橋剤 0.03～5 重量%、吸水性ポリマー 0.5～12 重量%、ホットメルト型高分子物質 5～45 重量%、脂環族系石油樹脂 5～60 重量%、軟化剤 5～60 重量%、水 5～80 重量%が好ましい。

特に、ポリアクリル酸類 3～8 重量%、多価アルコール 1～15 重量%、多価金属類 0.03～0.15 重量%、油成分 1～5 重量%、吸水性ポリマー 0.5～3 重量%、水 60～85 重量%で形成されたものや、水溶性高分子 3～20 重量%、賦形剤 0.5～10 重量%、保湿剤 5～30 重量%、安定化剤 0.05～8 重量%、架橋剤 0.03～5 重量%、水 30～60 重量%で形成されたものや、ホットメルト型高分子物質 10～35 重量%、脂環族系石油樹脂 10～55 重量%、軟化剤 15～50 重量%及び吸水性ポリマー 1～10 重量%で形成されたものが一例として挙げられる。

所望により、吸収促進剤、防腐剤、抗酸化剤、可塑剤、乳化剤を加えてもよい。

## 【0138】

例えば、ポリアクリル酸部分中和物 9.2 重量%、カルメロースナトリウム 5.5 重量%、ポリビニルアルコール 4.1 重量%、グリセリン 36.6 重量%、D-ソルビトール液 36.6 重量%、カオリン 5.5 重量%、酒石酸 2.2 重量%、エデト酸ナトリウム 0.2 重量%、メタケイ酸アルミン酸金属塩 0.15 重量%からなる混合物と精製水とを均一に混合した含水ゲルが一例として挙げられる。精製水の量は所望により決めればよい。

## 【0139】

この粘着剤層又はジェル層の厚さとしては、特に限定されるものではないが、好ましくは 5～1000  $\mu\text{m}$ 、より好ましくは 10～500  $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは 15～250  $\mu\text{m}$  である。粘着剤層の厚さが、5  $\mu\text{m}$  未満になると所要の粘着

力が得られない場合があり、一方、1000 $\mu$ mを超えると嵩高くなり使用感が悪くなるだけでなく、経済性が悪くなるので好ましくない。

#### 【0140】

また、粘着剤層又はジェル層は通常全面に設けるが、網状、ストライプ状、ドット状等、各種形状を持った、ポリマーを間欠的に設けて、長時間使用しても、発赤、疼痛等が起こらないようにしてもよい。

#### 【0141】

前記基材、敷材、被覆材、粘着材層、ジェル層、滑り止め層から選ばれた少なくとも一種に、保湿剤、マイナスイオン発生物質、竹炭、焦電物質、遠赤外線放射物質、活性芳香化合物、不活性芳香化合物、衛生剤又はこれらの混合物からなる付加的な成分から選ばれた少なくとも一種を含有又は担持してもよい。

#### 【0142】

特に、発熱体の外側の少なくとも片面、例えば身体の一部に固定する際に皮膚に直接又は衣類等を介して間接的に接する面に、粘着材層、ジェル層、滑り止め層から選ばれた少なくとも一種に衛生剤を含有させた衛生剤層を設けることは有用である。

#### 【0143】

前記衛生剤としては、薬剤や薬効成分等の衛生剤としての効果があればいかなるものでもよい。香料、薬草、ハーブ、漢方薬、経皮吸収性薬物、医薬活性物質、芳香剤、化粧水、乳液、湿布剤、防カビ剤、抗菌剤、殺菌剤、消臭剤又は脱臭剤、磁気体等が一例として挙げられる。

#### 【0144】

前記経皮吸収性薬物としては、経皮吸収性のものであれば特に限定されるものではないが、例えば皮膚刺激剤、サリチル酸やインドメタシン等の沈痛消炎剤、中枢神経作用剤（睡眠鎮静剤、抗てんかん剤、精神神経用剤）、利尿剤、血圧降下剤、冠血管拡張剤、鎮咳去痰剤、抗ヒスタミン剤、不整脈用剤、強心剤、副腎皮質ホルモン剤、局所麻酔剤等が挙げられる。これら薬剤は、一種又は必要に応じて二種以上配合されて用いられる。

#### 【0145】



更に、薬剤としては、具体的に一例を挙げれば、酸性ムコポリサッカライド、カミツレ、セイヨウトチノキ、イチヨウ、ハマメリスエキス、ビタミンE、ニコチン酸誘導体、アルカロイド化合物等の血行促進剤；セイヨウトチンキ、フラボン誘導体、ナフタリンスルホン酸誘導体、アントシアニジン、ビタミンP、きんせんか、コンコリット酸、シラノール、テルミナリア、ビスナガ、マユス等のむくみ改善剤；アミノフィリン、茶エキス、カフェイン、キサンチン誘導体、イノシット、デキストラン硫酸誘導体、セイヨウトチノキ、エスシン、アントシアニジン、有機ヨウ素化合物、オトギリ草、シモツケ草、スギナ、マンネンロウ、朝鮮人参、セイヨウキツタ、チオムカーゼ、ヒアノレウロニダーゼ等のスリム化剤；インドメタシン、d l-カンフル、ケトプロフェン、ショーガエキス、トウガラシエキス、ピロキシカム、フェルピナック、サリチル酸メチル、サリチル酸グリコール等の鎮痛剤；ラベンダー、ローズマリー、シトロネ、ジェニパー、ペパーミント、ユーカリ、ベルガモット、イランイラン、ロズウッド、オレンジ等の香料等が挙げられ、一種以上を用いることができる。

#### 【0146】

この薬物の含有量としては、薬効を期待できる範囲であれば特に限定されるものではないが、薬理効果や経済性、更に、粘着力等の観点より、経皮吸収性の薬物の含有量が粘着剤100質量部に対し好ましくは0.01～25重量部、更に好ましくは0.5～15重量部である。

#### 【0147】

また、本発明において、抗菌剤や殺菌剤或いは防かび剤としては、滅菌作用乃至殺菌作用を発現したり、水虫等のはくせん症に有効なものであれば特に限定されるものではなく、具体的には、例えば石炭酸誘導体、サリチル酸、棚酸、サラシ粉、ヨード剤、重金属化合物、逆性石鹼、酢酸、ウンデシレン酸等の脂肪酸系の物質、サリチル酸系の物質、チアントール系の物質、タール系の物質、酢酸フェニル水銀等の水銀系物質、イオウ、抗生物質、ポリック、ダンバ又はアスレタン等が挙げられる。

#### 【0148】

また、本発明において、消臭剤又は脱臭剤の他例としては臭いの成分を酸化或

いは還元して化学的に分解するようなものでもよく、この例としては、以下のものが挙げられる。

【0149】

即ち、酸化アルミニウム、酸化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化チタン、シリカゲル、ゼオライト又は活性炭等の乾燥剤や他の担持体に、白金族元素やこの化合物等の分解剤が含有されたものが挙げられる。

【0150】

また、本発明において、消臭剤や脱臭剤の他例としては、芳香剤を用いて臭いを相殺するものも挙げられる。

【0151】

本発明の発熱体は、各種形状、厚み、温度帯が得られるため、通常 of 身体採暖用の外、温灸用、足等の履物内用、関節用、美顔用、目用、温熱湿布用、薬剤カイロ用、頸部用、腰用、マスク、手袋、痔瘻用、肩用、座布団用、芳香用、腹部用、蒸散殺虫用、酸素吸収用、癌治療用等の各種用途に用いることができる。

【0152】

【実施例】

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0153】

(実施例1)

鉄粉（同和鉄粉社製DKP、粒径 $250\mu\text{m}$ 以下）100重量部、活性炭（ノリット社製SA-Super、粒径 $300\mu\text{m}$ 以下）8重量部、塩化ナトリウム4重量部、吸水性ポリマー（クラレ製K1-ゲル201K、粒径 $850\mu\text{m}$ 以下）0.15重量部、木粉（粒径 $300\mu\text{m}$ 以下）3.0重量部、水酸化カルシウム（粒径 $300\mu\text{m}$ 以下）0.15重量部の混合物に水を加え、更に混合し、易動水値10の発熱組成物を作成した。

不織布3Eにポリエチレンフィルム3Bがラミネートされた非通気性包材を基材3として、そのポリエチレンフィルム3B上に、厚さ1.7mm、長さ115mm、幅80mmの長方形の抜き穴を有する抜き型を用いた型通し成形にて該発

熱組成物 2 を積層し発熱組成物積層体 2 B を得た。更に、その上にホットメルト型粘着剤層 5 をメルトブロー法にて設け、次に、ナイロン製不織布 4 E と多孔質ポリエチレンフィルム 4 C がその順に積層された通気性包装材を被覆材 4 として用い、ポリエチレンフィルム 3 B 面と多孔質ポリエチレンフィルム 4 C 面が互いに接するようにして重ね合わせて、周辺をヒートシール 6 A した後、切断して、長さ 135 mm、幅 100 mm、シール幅 8 mm の矩形状の扁平状発熱体 1 (図 1、図 2) を作成した。尚、図中 1 A は発熱体 1 の発熱部を示す。

積層体から抜き型を分離しても、積層体の型崩れもなく、積層体の周辺部へ積層体の崩れ片も生じず、シール部への積層体の崩れ片の混入もなくシールも完璧おこなえ、シール不良も起こらなかった。

尚、被覆材 4 の通気性は透湿度で、 $400 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$  であった。

#### 【0154】

その発熱体を非通気性外袋に密封収納し、24 時間、室温で放置した。24 時間後に外袋から発熱体を取り出し、発熱試験を行ったが、1 分で、 $36^\circ\text{C}$  に達し、 $36^\circ\text{C}$  以上の発熱維持時間は 8 時間と長かった。

#### 【0155】

##### (実施例 2)

実施例 1 で作成した発熱組成物を非吸水性の耐水紙にポリエチレンフィルムがラミネートされた非通気・非吸水性包材を基材として用い、その耐水紙上に、抜き型を用いた型通し成形にて該発熱組成物を積層し発熱組成物積層体を得た。更に、その上にホットメルト型粘着剤をメルトブロー法にて設け、次に、ナイロン製不織布、クラフト紙及び多孔質ポリエチレンフィルムがその順に積層された通気性包装材を被覆材 4 として用い、耐水紙面と多孔質ポリエチレンフィルム面が互いに接するようにして重ね合わせて、周辺を圧着した後、切断して、長さ 135 mm、幅 100 mm、シール幅 8 mm の矩形状の扁平状発熱体を作成した。

尚、被覆材 4 の通気性は透湿度で、 $400 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$  であった。

#### 【0156】

その発熱体を非通気性外袋に密封収納し、24 時間、室温で放置した。24 時間後に外袋から発熱体を取り出し、発熱試験を行ったが、1 分で、 $36^\circ\text{C}$  に達し

、36℃以上の発熱維持時間は8時間と長かった。

#### 【0157】

(比較例1)

水以外は実施例1と同じ配合にし、易動水値30の発熱組成物を製造した。その後、実施例1と同様にして、長さ135mm、幅100mm、シール幅8mmの発熱体を作成した。

その発熱体を非通気性外袋に密封収納し、24時間、室温で放置した。24時間後に外袋から発熱体を取り出し、発熱試験を行ったが、36℃に達しなかった。

#### 【0158】

(比較例2)

水を除く実施例1の配合に、増粘剤又は結合剤としてCMC1.5重量部を加えた以外は実施例1と同様にして混合物作成した。それに水を加え、易動水値10の発熱組成物を作成した。その後、実施例2と同様にして、長さ135mm、幅100mm、シール幅8mmの発熱体を作成した。

その発熱体を非通気性外袋に密封収納し、24時間、室温で放置した。24時間後に外袋から発熱体を取り出し、発熱試験を行ったが、発熱はしなかった。

#### 【0159】

(比較例3)

水以外は実施例1と同じ配合にし、易動水値0以下の発熱組成物を製造した。その後、実施例1と同様にして、長さ135mm、幅100mm、シール幅8mmの発熱体を作成した。

積層体から抜き型を分離した時、積層体の型崩れが起こり、特に積層体の周辺部が崩れ、シール予定部へ積層体の崩れ片が混入し、シール部にシール不良が起こった。

#### 【0160】

(実施例3)

図3に示すように、実施例1の基材3に代えて、ポリエチレンフィルム3Bにアクリル系粘着剤層7を設けた基材を使用して、実施例1と同様にして、長さ1

35 mm、幅 100 mm、シール幅 8 mm の発熱体を作成した。尚、図中 9 は離型フィルムを示す。

#### 【0161】

(実施例 4)

図 4 に示すように、実施例 1 の基材 3 に代えて、ポリエチレンフィルム 3 B に発泡ポリウレタンの滑り止め層 8 を設けた基材を使用して、実施例 1 と同様にし、長さ 135 mm、幅 100 mm、シール幅 8 mm の発熱体を作成した。尚、図中 9 は離型フィルムを示す。

#### 【0162】

(実施例 5)

発熱物質である鉄粉（粒径  $250\text{ }\mu\text{m}$  以下）100 重量部に対し、吸水性ポリマー（ポリアクリル酸塩系、粒径  $64\text{ }\mu\text{m}$  以下）0.3 重量部、活性炭（粒径  $300\text{ }\mu\text{m}$  以下）8.0 重量部、塩化ナトリウム 4.0 重量部、水酸化カルシウム（粒径  $200\text{ }\mu\text{m}$  以下）0.15 重量部、亜硫酸ナトリウム（粒径  $200\text{ }\mu\text{m}$  以下）を 0.3 重量部の混合物に水を加えて攪拌混合し、易動水値 8 の発熱組成物を作成した。

#### 【0163】

また、基材 3 として、疎水性且つヒートシール性のポリエステル繊維とポリエチレン繊維からなる不織布層（坪量  $50\text{ g/m}^2$ ）と、厚さ  $40\text{ }\mu\text{m}$  の高密度ポリエチレンフィルムとを、厚さ  $40\text{ }\mu\text{m}$  の低密度ポリエチレン樹脂でサンドラミネート後、高密度ポリエチレンフィルム側に離型フィルム 9 付き粘着剤層 7 を設けた非通気性積層フィルムを用いた。

#### 【0164】

また、被覆材 4 として、露出面から、坪量  $30\text{ g/m}^2$  のポリエステル不織布 4 E と、厚さ  $40\text{ }\mu\text{m}$  の多孔質ポリエチレンフィルム 4 C とを、図略の通気性ホットメルト系粘着剤層を介して積層したものをを用いた。この被覆材 4 の透湿度はリッシー法で、 $400\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$  であった。

#### 【0165】

次に、前記基材 3 上におけるポリエチレンフィルム上の所定の位置に、実施例

1と同様の余剰水を有した成型性発熱組成物を厚さ1.5mmの抜き型を使用した型通し成形によって、厚さ1.5mmの矩形状に積層し、その上から被覆材4におけるポリエチレン多孔質フィルムが発熱組成物積層体2Bと接触するように当該被覆材4を被せ、この発熱組成物積層体2Bの外周囲部において、基材上と被覆材とのシール部をヒートシールし、所定の大きさに裁断し、図5に示す発熱体を作成した。

積層体の型崩れもなく、シール部6の積層体崩れ片の混入もなく、シール不良もなかった。

引き続き、図示しない気密性を有する外袋内に封入した。

#### 【0166】

外袋に封入後、24時間経過してから各外袋を破って、使用をしたところ、1分程度で発熱温度が約36℃まで昇温し、以後36～41℃で約7時間に亘って発熱した。

#### 【0167】

(実施例6)

実施例4の基材3を図略のホットメルト系のスチレン系粘着剤層付き基材3に代えとともに、被覆材4を、図柄10を設けた被覆材4に代えた以外は実施例4と同様にして、粘着剤層付き発熱体を製造した(図6)。

積層体の型崩れもなく、シール部6への積層体の崩れ片の混入もなく、シール不良もなかった。

発熱試験をおこなったが、実施例4と同様の結果を得た。

#### 【0168】

(実施例7)

窒素雰囲気中で、水を除いた実施例1の配合の混合物を混合し、含有される空気を窒素に置き換えた。次に、窒素置換した水を加えて、窒素雰囲気中で攪拌混合し、易動水値22の発熱組成物を作成した。次に、該発熱組成物に窒素を吹き込み窒素雰囲気中で攪拌混合し、易動水値12の発熱組成物を作成した。実施例1と同様にして長さ135mm、幅100mm、シール幅8mmの矩形状の扁平状発熱体を作成した。

積層体の型崩れもなく、シール部 6 への積層体崩れ片の混入もなく、シール不良もなかった。

尚、被覆材 4 の通気性は透湿度で、 $400\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ であった。

#### 【0169】

その発熱体を非通気性外袋に密封収納し、24 時間、室温で放置した。24 時間後に外袋から発熱体を取り出し、発熱試験を行ったが、1 分で、 $36^\circ\text{C}$ に達し、 $36^\circ\text{C}$ 以上の発熱維持時間は 8 時間と長かった。

#### 【0170】

(実施例 8)

図 7 に平面図で示したような足温用発熱体を作成した。この発熱体は、全足形状の足温用発熱体 1 で、発熱組成物 2 の積層物 2 B が基材 3 と被覆材 4 とに挟まれ、発熱組成物 2 の周縁から外側に亘り幅 10 mm で基材 3 と被覆材 4 がシール 6 されている。

#### 【0171】

図 8 にその断面模式図を示した。前記基材 3 としては、厚み  $100\text{ }\mu\text{m}$  の非吸水性耐水紙 3 A と非通気・非通水性を有する、メタロセン触媒で製造されたポリエチレン層 3 B が厚み  $50\text{ }\mu\text{m}$  で設けられている。この基材 3 において、その非吸水性耐水紙 3 A 上に発熱組成物 2 の積層体 2 B が直接接触するように型通し成形されている。

#### 【0172】

また、前記被覆材 4 は厚み  $50\text{ }\mu\text{m}$  の多孔質フィルム 4 C に目付量  $80\text{ g/m}^2$  程度のポリプロピレン不織布 4 E をラミネートしたものであって、その透湿度は  $1000\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr}$  のものである。

#### 【0173】

基材 3 上に実施例 1 で使用した発熱組成物 2 を、厚さ 1.7 mm の抜き型を使用し、型通し成形で前記基材 3 の非吸水性耐水紙 3 A 側に積層して積層体 2 B を設け、その上にホットメルト系の SIS 系粘着剤層 5 をメルトブロー法にて設けた。次に、被覆材 4 の多孔質フィルム 4 C 側を粘着剤層 5 に合わせてから、プレスロールを通して発熱組成物 2 の積層体 2 B を約 1.5 mm にし、その後、発熱

組成物 2 の積層体 2 B の周囲を 120℃ の圧着シールバーにて圧着シールし、全足型の足温用発熱体を作成した。

積層体から抜き型を分離しても、積層体の型崩れもなく、積層体の周辺部へ積層体の崩れ片も生じず、シール部 6 へ積層体の崩れ片の混入もなく、シールも完璧おこなえ、シール不良も起こらなかった。

#### 【0174】

前記足温用発熱体を非通気性袋に封入し、これを 24 時間放置後、非通気性袋を破ってこの足温用発熱体を取り出し、次いで、これを皮靴の中に入れて、使用したところ、6 時間以上に亘って優れた温熱効果が得られた。

#### 【0175】

##### (実施例 9)

実施例 1 の発熱組成物を用いるとともに、目付量  $40 \text{ g/m}^2$  のポリアミド系不織布の上に坪量  $7 \text{ g/m}^2$  の不織布状の通気性接着層を介して多孔質フィルムをラミネートして形成した、透湿度  $600 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$  の通気性被覆材 4 と、ポリエチレンフィルムの片面にセパレータ上に設けた厚さ  $30 \mu\text{m}$  の SIS 系ホットメルト系の SIS 系粘着剤層をセパレータとともに接着した粘着剤層付き基材を用いて発熱体を作成した。

まず、1 区分領域 6 D が厚さ 1.7 mm、縦 30 mm、横 25 mm で、縦 3 列、横 2 列の 6 区分領域を有する抜き型を使用し、該基材のポリエチレンフィルム上に、所定量の発熱組成物 2 を型通し成形にて、積層し、その積層体 2 B を被覆材 4 の多孔質フィルム側が合うようにして、被覆材 4 を被せ、各積層体 2 B の周辺をヒートシール 6 A し、かつその区分け部 6 E にミシン目（手切り可能な破断線）加工を施して、各シール幅 10 mm で、縦 130 mm、横 80 mm の発熱体（図 9）を得た。

積層体の型崩れもなく、シール部 6 の積層体崩れ片の混入もなく、シール不良もなかった。

#### 【0176】

前記発熱体を非通気性袋に封入、保存し、これを 24 時間放置後、非通気性袋を破ってこの発熱体を取り出し、次いで、これを使用したところ、6 時間以上に



亘って優れた温熱効果が得られ、身体への密着性もよく、使用中に包材の反り返り等による剥がれもなかった。

### 【0177】

#### (実施例10)

図10及び図11は発熱部2の発熱組成物積層体2Bの直径が35mm、厚み2mmで、シール幅10mmのSIS系粘着剤層7（厚さ35ミクロンm）付き円形発熱体1である。本例では、型通し成形にて、基材3上に発熱組成物2を積層し、3mm厚みの発熱組成物積層体2Bを設けた。次に、該発熱組成物積層体2B及基材3上にホットメルト系SIS系通気性粘着剤層5を設け、更に、通気性被覆材4で覆い、加圧して該発熱組成物積層体2Bを2mmにし、次にシール部を加圧により、圧着シール6Bし、円形にカットし、離型フィルム9／粘着剤層7／基材3／発熱組成物積層体2B／通気性粘着剤層5／被覆材4の構成からなる円形発熱体を作成した。これを空気を通さない非通気性収納袋に封入した。24時間後、該非通気性収納袋型該円形発熱体を取り出し、発熱試験を行った。43℃で1時間発熱した。

図12は、図11の発熱体において、通気性粘着剤層と被覆材の間に敷材の一つであるポリエチレン製不織布4Eを設け、このポリエチレン製不織布4Eでヒートシール6Aするようにし、更に、粘着剤層をジェル層7Aに代えた例を示す。

### 【0178】

#### (実施例11)

図13、図14は示す擦り切り板15を用いた型通し成形法の一例を示す。

即ち、幅130mmのロールフィルム状の基材3を厚さ1mmで、型の中央に所望の形状が抜かれた成形用の型12と合わせて、上面にダイス11、下面に磁石13を配すようにそれらの間を所定の速度で水平に送る。該型12の上面より、本発明の発熱組成物2をダイス11の穴11aを通して、型穴12aに送り込む。発熱組成物2は進行方向前方に置かれた擦り切り板15により、型12と面に擦り切られるとともに、型穴12aに収納され、厚さ1.5mmの形状が基材3上に成形される。その後、その型12を外し、基材3上に積層された成形物

が得られる。

図示されていないが、その後、該成形物の表面に、スチレン-イソプレネ-スチレンブロック共重合体（S I S）系の粘着性高分子をメルトブロー法にて網状に設け、被覆材を被せ、その成形物領域の周囲をヒートシールによって封着し、所定形状に裁断することにより、所望の形状を持つ発熱体を得られる。更に、裁断された本発明発熱体は、引き続いて包装工程に送り込まれ、気密性を有する外袋内に封入される。また上記擦り切り板 15 押し込み擦り切り板 15 A に代えても同様の成形が可能である。図 14 は擦り切り板 15 を示し、図 15 は押し込み擦り切り板 15 A を示す。尚、押し込み擦り切り機能を維持すれば、押し込み擦り切り板の先端部をトリムして丸み即ちアールをつける等の如何なる変形をしてもよい。

#### 【0179】

##### （実施例 12）

実施例 1 の発熱組成物を使用し、不織布にポリエチレンがラミネートされた非通気性包材を基材 3 として、そのポリエチレン上に、厚さ 1.7 mm、長さ 115 mm、幅 80 mm の長方形の抜き穴を有する抜き型を用いた型通し成形にて該発熱組成物を積層し発熱組成物積層体 2 B を得た。次に、ナイロン製不織布と多孔質フィルムがその順に積層された通気性包装材を被覆材 4 に用い、ポリエチレン面と多孔質面が互いに接するようにして重ね合わせて、周辺をヒートシールした後、切断して、長さ 135 mm、幅 100 mm、シール幅 8 mm の矩形状の扁平状発熱体を作成した。

積層体から抜き型を分離しても、積層体の型崩れもなく、積層体の周辺部へ積層体の崩れ片も生じず、シール部へ積層体の崩れ片の混入もなく、シールも完璧に行え、シール不良も起こらなかった。

尚、被覆材 4 の通気性は透湿度で、 $400 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ であった。

#### 【0180】

その発熱体を非通気性外袋に密封収納し、24 時間、室温で放置した。24 時間後に外袋から発熱体を取り出し、発熱試験を行ったが、1 分で、36℃以上の発熱維持時間は 8 時間と長かった。

【0181】

## 【発明の効果】

1) 本発明の発熱組成物は発熱物質、酸化促進剤、炭素成分及び水を必須成分とし、その易動水値が20以下であり、反応促進と水を除く、非水溶性固形成分の最大粒径が1mm以下であり、且つ、その80%以上が粒径300 $\mu$ m以下であるので、成形性、形状維持性、発熱特性が優れているために、薄型から厚型まで、矩形や円等の曲面を有する形状まで、多種の形状を持つ、発熱特性に優れた発熱体を提供できる。

2) 本発明の発熱組成物の成形物を加圧により適量圧縮したものは通気部の素材に多孔質フィルムの代わりに、圧力調整が難しい穿孔フィルムを使用しても、収納袋の内圧が外圧と等しくなっても、型崩れが起こりにくく、穿孔フィルム使用が可能であるので、通気性素材の選択が拡がり、コストダウンができるとともに、非加温体を長時間、適度の温度で、均一に加温できる。

3) 余剰水を有する発熱組成物であるので、従来の粉末状の発熱組成物に比べて、流動性、成形性、形状維持性が著しく高く、例えば毎分50m以上という高速で送られる基材の上に型通し成形、印刷等によって連続して正確に所定の範囲に、均一に積層でき、かつ、超薄型から厚型まで、矩形や円形等の種々の形状を製造できる。

4) 余剰水を有する発熱組成物であるので、従来のように周囲への発熱組成物の粉末の放散がなく、将来の医療用具や医薬品製造におけるGMP基準を完全に満たす工場管理ができる。

以上のように従来の発熱組成物や発熱体には認められない優れた特性を有する発熱組成物や発熱体が得られるようになった。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明発熱体一実施例の斜視図

【図2】 同Z-Z線断面図

【図3】 本発明発熱体の他実施例の断面図

【図4】 本発明発熱体の他実施例の断面図

【図5】 本発明発熱体の他実施例の断面図

【図 6】本発明発熱体の他実施例の斜視図

【図 7】本発明発熱体の他実施例の平面図

【図 8】同 Y-Y 線断面図

【図 9】本発明発熱体の他実施例の平面図

【図 10】本発明発熱体の他実施例の平面図

【図 11】同 X-X 線断面図

【図 12】本発明発熱体の他実施例の断面図

【図 13】本発明発熱体の擦り切り板を用いた型通し成形の模式図

【図 14】同擦り切り板近傍の説明図

【図 15】本発明発熱体の押し込み擦り切り板を用いた型通し成形の押し込み擦り切り板近傍の説明図

【図 16】本発明における易動水値の測定方法を示す説明図

【図 17】本発明における易動水値の測定方法を示す説明図

【図 18】本発明における易動水値の測定方法を示す説明図

【図 19】本発明における易動水値の測定方法を示す説明図

【図 20】本発明における易動水値の測定方法を示す説明図

【符号の説明】

1 発熱体

1 A 発熱部

2 発熱組成物

2 B 発熱性組成物積層体

3 基材

3 A 耐水紙

3 B ポリエチレンフィルム

3 E 不織布

4 被覆材

4 A クラフト紙

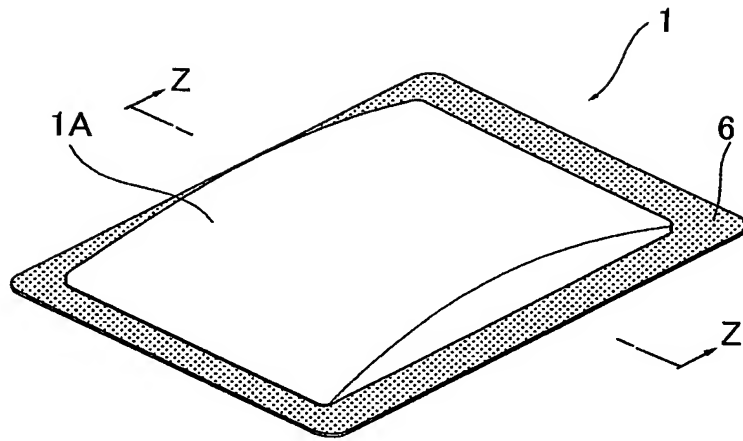
4 C 多孔質ポリエチレンフィルム

4 E 不織布

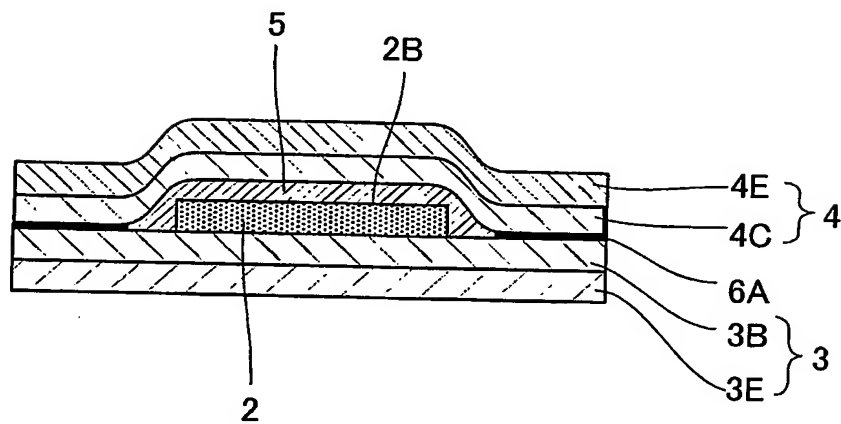
- 5 ホットメルト系粘着剤層
- 6 シール部
  - 6 A ヒートシール部
  - 6 B 圧着シール部
  - 6 C ミシン目
  - 6 D 区分発熱部
  - 6 E 区分け部
- 7 粘着剤層
  - 7 A ジェル層
- 8 滑り止め層
- 9 離型フィルム
- 10 図柄
- 11 ダイス
  - 11 a ダイスの穴
- 12 型
  - 12 a 型穴
- 13 磁石
- 14 押し込み板
- 15 擦り切り板
  - 15 A 押し込み擦り切り板
- 16 平板
  - 16 A 非吸水性フィルム（ポリエチレンフィルム等）
- 17 中心点から放射状に45度間隔で8本の線がかかれた濾紙
- 18 型板
- 19 穴
- 20 試料
- 21 ステンレス板
- 22 水又は溶液の浸みだし先端までの距離

【書類名】 図面

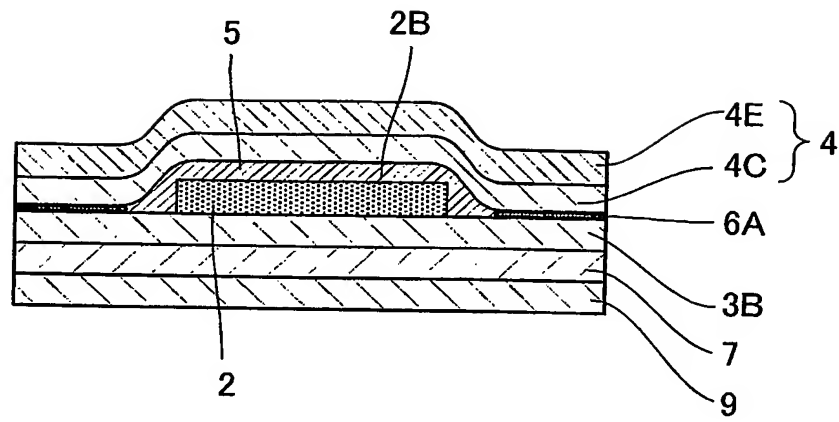
【図 1】



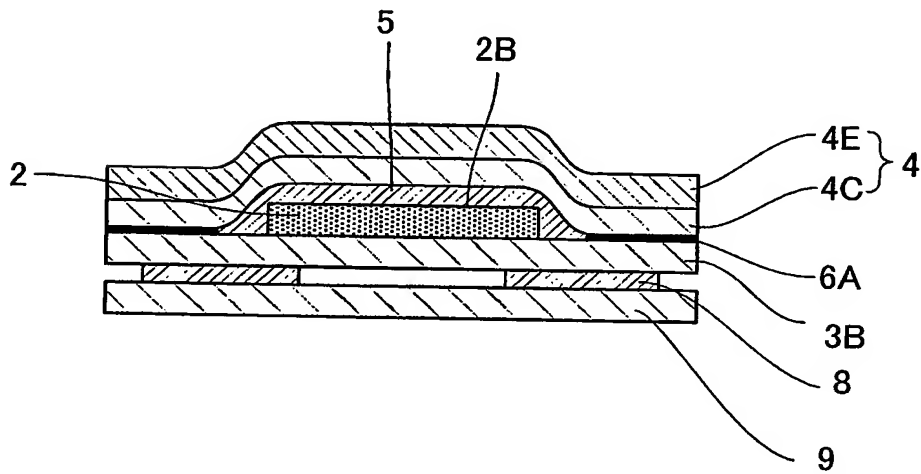
【図 2】



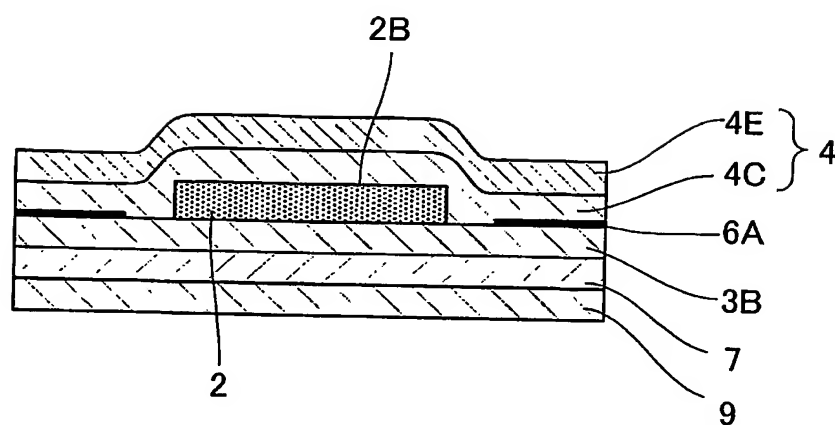
【図 3】



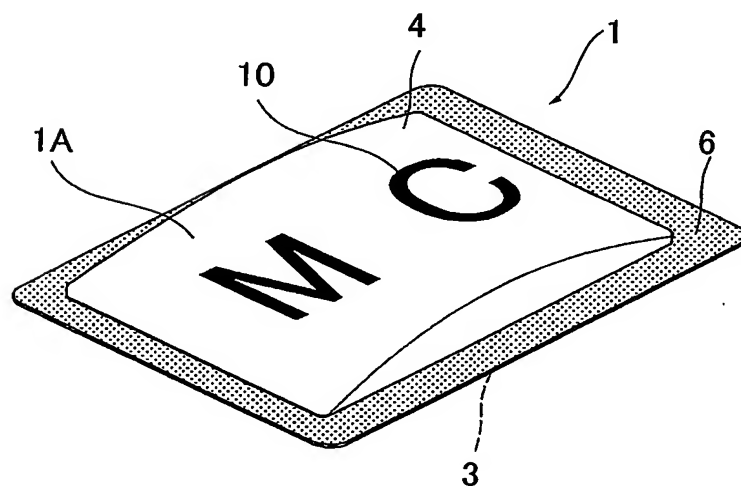
【図 4】



【図 5】

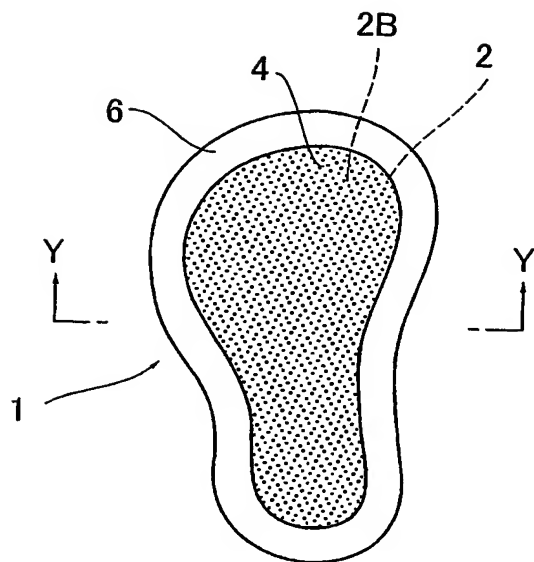


【図 6】

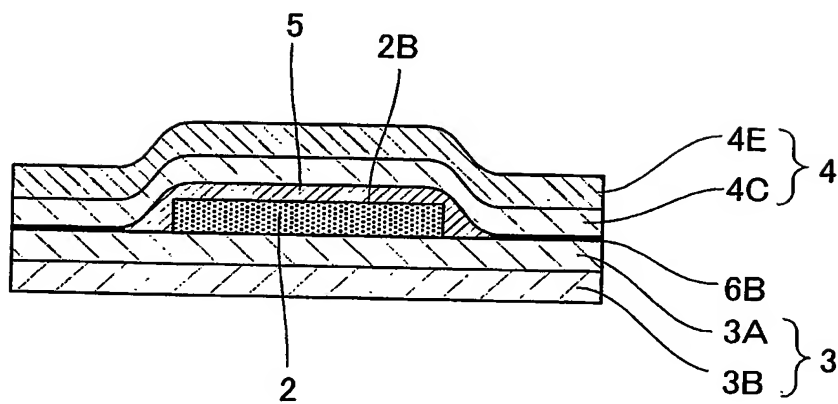




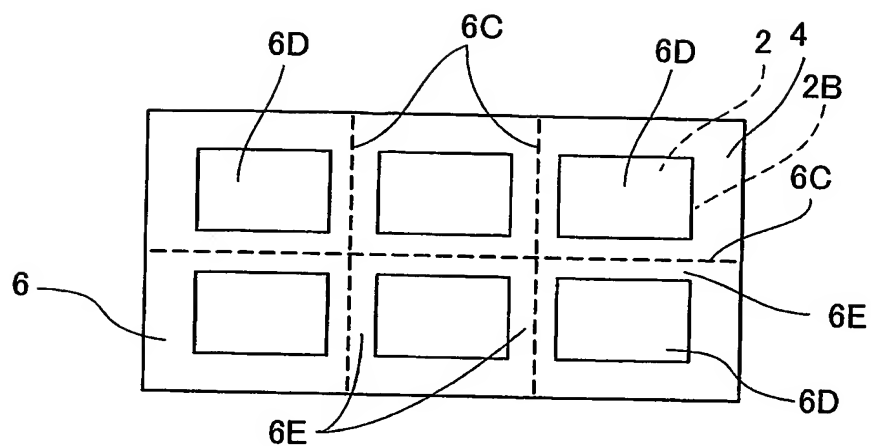
【図 7】



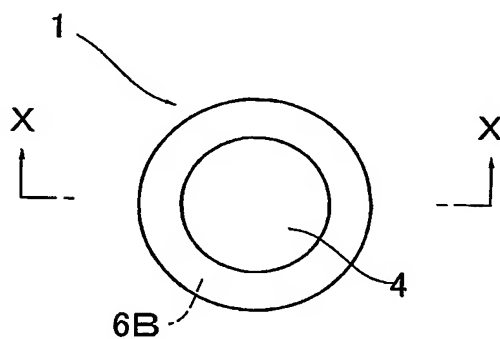
【図 8】



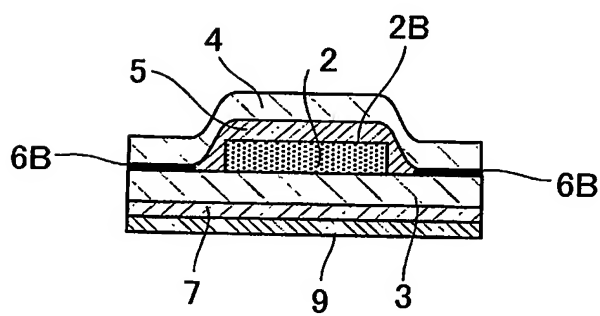
【図 9】



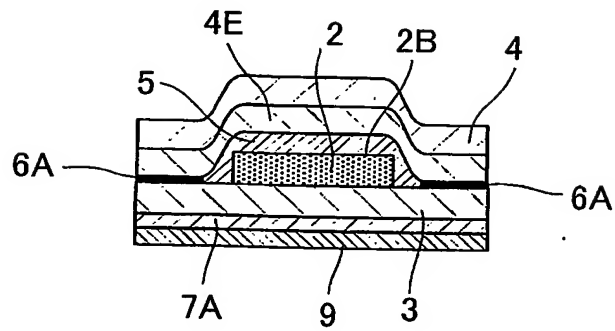
【図 10】



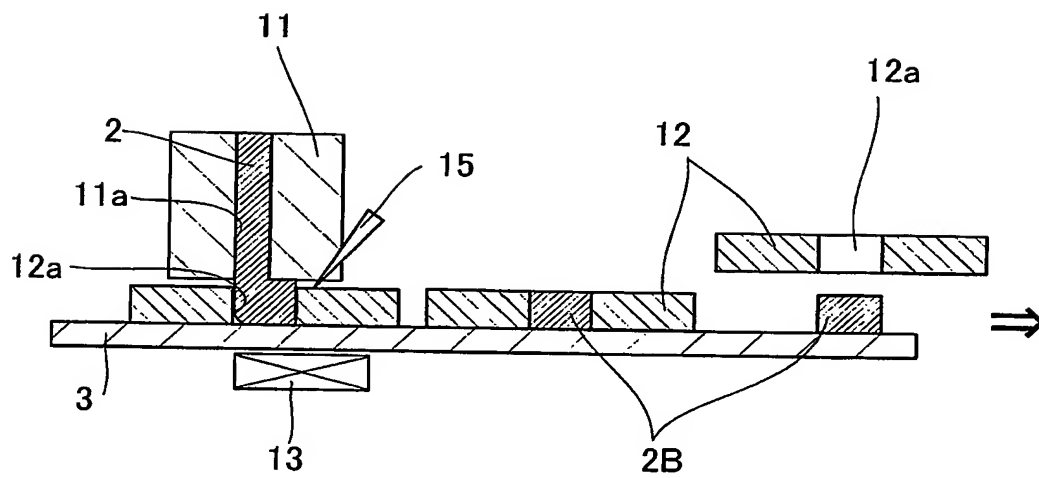
【図 11】



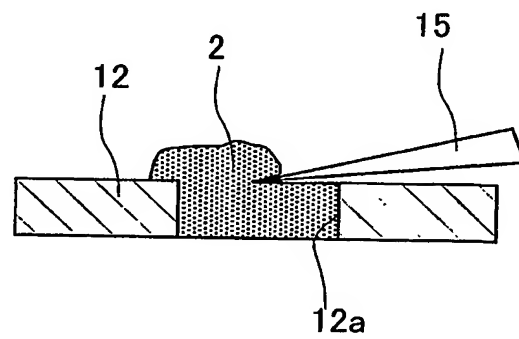
【図 12】



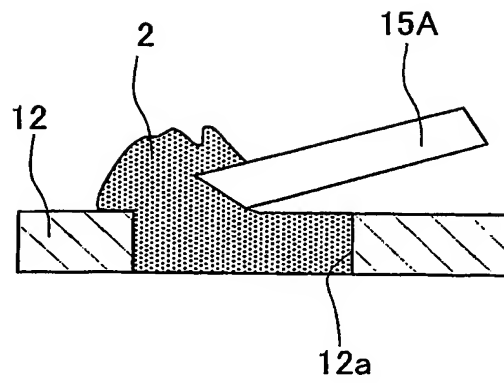
【図 13】



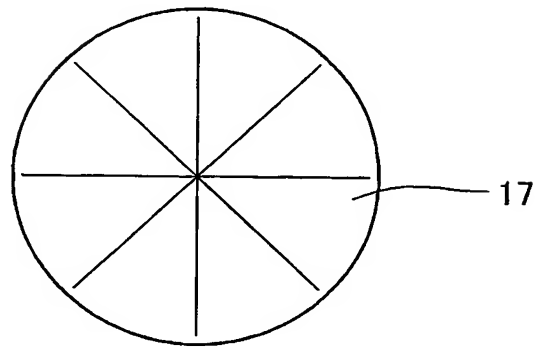
【図 14】



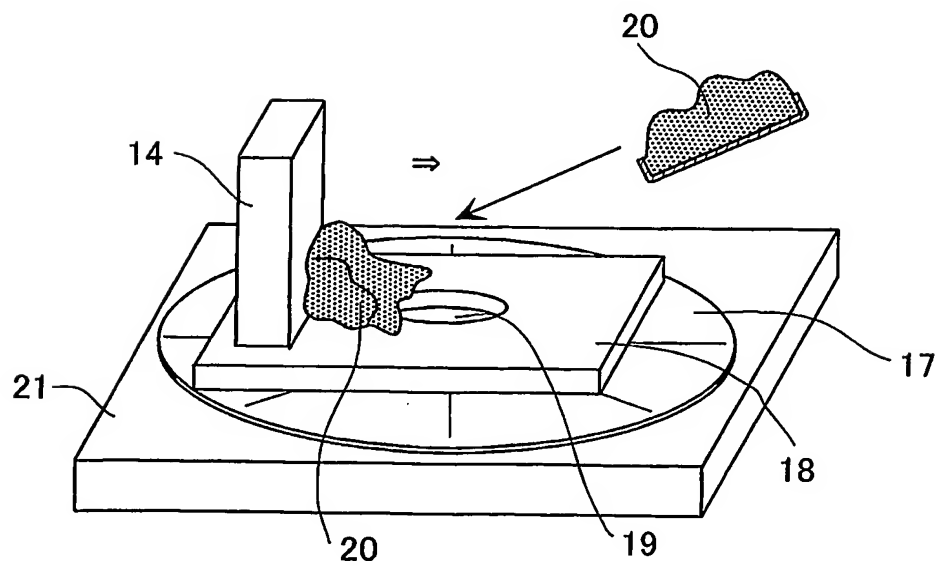
【図 15】



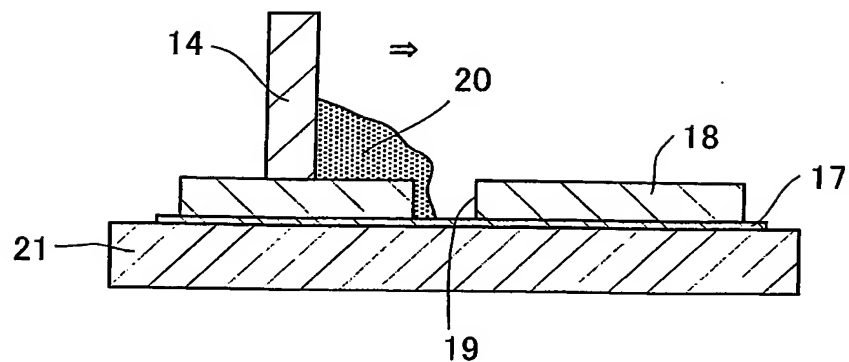
【図 16】



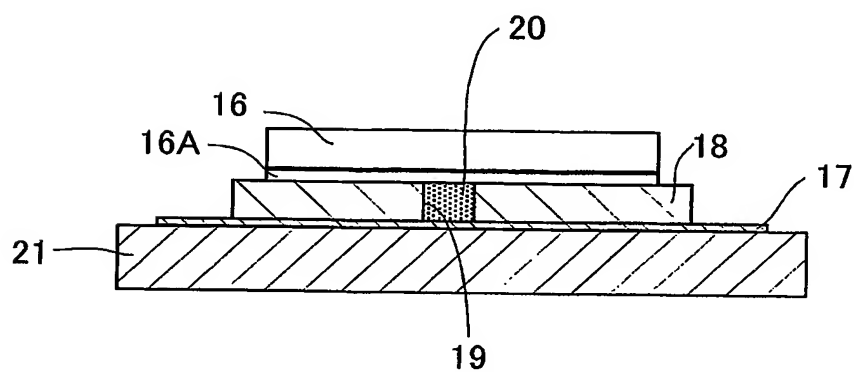
【図 17】



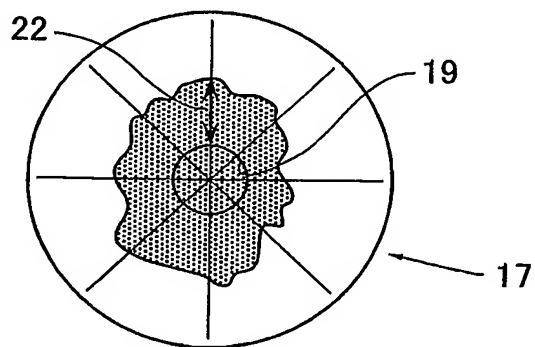
【図 18】



【図 19】



【図 20】



**【書類名】 要約書**

**【課題】** 成形性、形状維持性を持ち、成形後すぐに空気と接して発熱反応が始める発熱特性を持つ発熱組成物及びそれを使用した発熱体を提供する。

**【解決手段】** 空気と接触して発熱する発熱組成物において、発熱物質と反応促進剤と水と炭素成分を必須成分とし、その易動水値が 2 0 以下であり、反応促進剤と水を除く、非水溶性固形成分の最大粒径が 1 mm 以下であり、且つ、その 8 0 % 以上が粒径 3 0 0  $\mu$  m 以下であり、発熱組成物中の水分がバリアー層として機能せず、空気と接触して発熱反応を起こす発熱組成物であり、該発熱組成物を使用した発熱体である。

**【選択図】** 図 1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-382632
受付番号	50201993312
書類名	特許願
担当官	森吉 美智枝 7577
作成日	平成15年 1月 8日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】	平成14年12月27日
【特許出願人】	
【識別番号】	000113584
【住所又は居所】	栃木県栃木市皆川城内町 388番地
【氏名又は名称】	マイコール株式会社
【代理人】	申請人
【識別番号】	100087745
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 2丁目 14番 4号 八城ビル 3階
【氏名又は名称】	清水 善▲廣▼
【選任した代理人】	
【識別番号】	100098545
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 2丁目 14番 4号 八城ビル 3階
【氏名又は名称】	阿部 伸一
【選任した代理人】	
【識別番号】	100106611
【住所又は居所】	東京都新宿区高田馬場 2丁目 14番 4号 八城ビル 3階
【氏名又は名称】	辻田 幸史

次頁無

【書類名】 出願人名義変更届  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2002-382632  
【承継人】  
【住所又は居所】 栃木県栃木市皆川城内町 3 8 8 番地  
【氏名又は名称】 マイコール・プロダクツ株式会社  
【承継人代理人】  
【識別番号】 100087745  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 清水 善廣  
【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 070140  
【納付金額】 4,200円  
【提出物件の目録】  
【物件名】 代理権を証明する書面 1  
【援用の表示】 平成 1 5 年 8 月 2 2 日付け提出の包括委任状を援用する。



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-382632
受付番号	50301402190
書類名	出願人名義変更届
担当官	神田 美恵 7397
作成日	平成15年10月 8日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成15年 8月26日

## 【承継人】

【識別番号】 503289805

【住所又は居所】 栃木県栃木市皆川城内町 388番地

【氏名又は名称】 マイコール・プロダクツ株式会社

【承継人代理人】 申請人

【識別番号】 100087745

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場 2丁目 14番 4号 八城ビル 3階

【氏名又は名称】 清水 善▲廣▼

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 1 1 3 5 8 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 1 2 月 1 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

栃木県栃木市皆川城内町 3 8 8 番地

氏 名

マイコール株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 3 2 8 9 8 0 5 ]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 8 月 1 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

栃木県栃木市皆川城内町 3 8 8 番地

氏 名

マイコール・プロダクツ株式会社